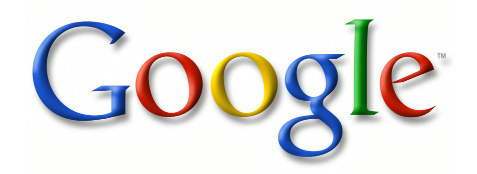



NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06906866 0











JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE



CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG

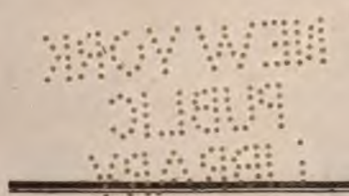
UND

RICHARD FELIX MARCHAND

A. PROF. DER CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU HALLE.

JAHRGANG 1843.

ZWEITER BAND.



LEIPZIG 1843.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

A. PROF. DER CHEMIE A. D. UNIVERSITÆT ZU HALLE.

29

NEUN UND ZWANZIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

CHODNEW, DÖBEREINER, ELSNER, FICINUS, HERZOG, HOCHSTETTER, JONAS, KERSTEN, MOBERG, NASSE, SCHÖNBEIN, VOGEL, WERTHEIM, ZEISE.

LEIPZIG 1843.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt des neun und zwanzigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes und zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes und achtes Heft.

I.

Ueber verschiedene Erscheinungen bei der Darstellung des Zuckers.

Von

CARL HOCHSTETTER *).

Die Industrie, welche ich in vorliegender Abhandlung berühre, ist in einer Reihe von 10 Jahren häufig der Gegenstand in Zeitschriften gewesen; Landwirthe, Mechaniker und Chemiker haben sich bemüht, durch Veröffentlichung ihrer Erfahrungen, ihrer Erfindungen und Untersuchungen dem Fabricationszweige nützlich zu werden, welcher die mannigfachsten Interessen in sich vereinigte. Diesen gemeinschaftlichen Bestrebungen hat namentlich die Rübenzuckerfabrication ihre Wichtigkeit und Ausdehnung zu verdanken, obgleich der Zukunft noch Manches für ihre Vervollkommnung übrig bleibt.

Den mechanischen Hülfsmitteln wurde vom Anfange an grössere Aufmerksamkeit gewidmet als den chemischen, daher jene sehr ausgebildet waren, während lange Zeit der Körper selbst, um dessen Gewinnung es sich handelte, der Zucker, in seinen Eigenschaften wenig gekannt war, während die Roh-

---

*) Diese Arbeit geht aus dem Laboratorio des Hrn. Prof. Magnus in Berlin hervor, welcher mir alle nöthigen Hülfsmittel zur Disposition stellte. Aufgemuntert durch das Interesse, welches dieser Gelehrte an dem Gegenstande nahm, hatte ich mich auch im Verlaufe der ganzen Arbeit seines Rathes stets zu erfreuen.

materialien, das Zuckerrohr und die Runkelrübe, nach ihren Bestandtheilen und deren Eigenschaften nur höchst unvollkommen untersucht waren. Erst in neuerer Zeit haben mehrere Chemiker unsere Kenntniss über den Zucker und die Materialien, aus denen er gewonnen wird, erweitert und den wissenschaftlichen Theil der Fabrication gefördert. Dessenungeachtet sind die Resultate solcher Untersuchungen noch weit entfernt, den Bedürfnissen dieser wichtigen Industrie zu genügen. Jeder Zukkerfabricant, der mit der Chemie vertraut genug ist, um diese Wissenschaft auf sein Gewerbe anwenden zu können, wird mir beistimmen, dass die bisherigen Hülfsmittel der Chemie nicht zureichen, einen grossen Theil der Erscheinungen, welche im Verlaufe der verschiedenen fabrikmässigen Behandlungen des Materials zur Darstellung des Zuckers auftreten, genügend zu erklären, dass über die Wirkung und die Einflüsse der chemischen Mittel, welche bei der Fabrication angewandt werden, noch sehr wenig Klarheit herrscht und dass eben deshalb der Fabricant blos seinen Erfahrungen folgen muss, die ihn aber sehr häufig im Stiche lassen.

Mit der Fabrication des Zuckers in allen ihren Zweigen ziemlich vertraut, wurde ich durch die vielen Schwierigkeiten, welche mir mitunter in der Praxis aufstiessen, veranlasst, mir Fragen über verschiedene Erscheinungen zu stellen, deren Lösung den Gegenstand einer chemischen Arbeit bilden sollte.

So wenig ich bei einer so schwierigen und umfassenden Arbeit auf besondern Erfolg hoffen konnte, so wollte ich doch den Versuch wagen, indem mir jeder, auch nur der geringste Fortschritt von grosser Wichtigkeit schien; ich wollte versuchen, eine Reihe von Erscheinungen auf bestimmte Gesetze zurückzuführen und den verschiedenen Operationen der Zukkerfabrication eine wissenschaftliche Basis zu geben.

Mit Benutzung des schon Bekannten wiesen mich meine Erfahrungen im Grossen auf den Weg, den ich bei dieser Arbeit einzuschlagen hatte und auf die Untersuchung von Körpern, deren nähere Kenntniss Aufschluss über viele unerklärte Puncte geben musste.

Zur Hauptaufgabe machte ich mir, die Einflüsse zu studiren, denen der Zucker bei seiner Fabrication ausgesetzt ist, die Ursachen zu ergründen, denen vorzugsweise eine mindere

Ausbeute an krystallisirbarem Zucker *) zuzuschreiben ist, wie ich überhaupt ausschliesslich die Praxis im Auge hatte, nach welcher sich die meisten Versuche bestimmten. In einigen Fällen konnten die Resultate meiner Versuche zur Aufstellung einer Ansicht nur genügen, indem ich meine Erfahrungen im Grossen und deren Aufzeichnungen mit zu Hülfe nahm; man lege daher an die Experimente keinen zu strengen Maassstab.

I. Die Runkelrübe.

Die Kenntniss von der Zusammensetzung der Materialien, welche zur Zuckerbereitung dienen, der Eigenschaften ihrer verschiedenen Bestandtheile, ist vor Allem nöthig, die Einflüsse zu begreifen, welchen der Zucker in seiner Auflösung und in Berührung mit so vielen fremdartigen Substanzen ausgesetzt ist.

Obschon dieser Theil von mehreren Chemikern bearbeitet wurde, so fand ich ihn doch durchaus nicht erschöpft, wenigstens schien es mir wichtig, bei den Widersprüchen, welche aus verschiedenen Arbeiten hervorgehen, durch neue Untersuchungen das Alte zu bestätigen oder neue Beiträge zu dem Vorhandenen zu liefern.

Unter den beiden Hauptmaterialien, dem Zuckerrohre der Tropen und der Runkelrübe, konnte ich nur letztere untersuchen. Diejenigen Bestandtheile, welchen keine Einwirkungen bei der Fabrication zugeschrieben werden konnten, vernachlässigte ich, während ich fast ausschliesslich die Substanzen zu isoliren und zu charakterisiren suchte, deren Natur wesentliche Einflüsse erwarten liess.

Die Wurzel, welche unsern sogenannten inländischen Zukker liefert, ist zu verschiedenen Zeiten von vielen Chemikern untersucht worden; die Untersuchungen bezogen sich jedoch grösstentheils auf die Ermittelung des Zuckergehaltes. Die Schwierigkeit, welche die richtige Bestimmung des wahren Gehaltes der Rübe an Zucker mit sich bringt, veranlasste viele Chemiker, der Auffindung von Methoden zur Bestimmung des Zuckers ihre Bemühungen zu widmen. Für den Fabricanten musste es allerdings von Wichtigkeit sein, die Qualität

*) Ich werde in der Folge der Kürze halber diesen Zucker immer mit *Rohrzucker* bezeichnen.

seiner Rüben zu kennen, nicht nur der ökonomischen Beziehungen wegen, sondern auch zur Beurtheilung, in wieweit seine Fabrication entspricht. Man hat 3 Methoden zur Ausmittelung des Zuckergehaltes der Rüben vorgeschlagen und angewandt: 1) durch *Gährung*, indem entweder aus der Kohlensäure- oder Weingeistmenge die entsprechende Menge Zucker gefunden wurde; 2) durch *Ausziehung* von frischen Rüben, geschnitten oder gerieben, mittelst Weingeist; 3) durch *Auslaugung* getrockneter Rüben mit Weingeist. Ueber die Vorzüge der einen oder andern Methode ist nichts constatirt; sie scheinen übrigens keine dem Zwecke gehörig zu genügen.

Wir besitzen jedoch auch gründlichere Analysen der Runkelrübe von Payen, Péligot, Braconnot und einigen Anderen. Die meisten dieser Analysen sind jedoch blos qualitativ, andere beschränken sich darauf, blos das Wasser, den Zucker, die Pflanzenfaser und die übrigen fremden Substanzen zusammen in Zahlenverhältnissen auszudrücken.

Der leichtern Uebersicht wegen führe ich hier die Resultate einiger Analysen an:

Payen *).

Wasser	85
Rohrzucker	10 bis 12
Holzfaser	3
verschied. Substanzen	—
	100

Péligot.

Trockne feste Materie	15,8	Zucker	10,6
		Eiweiss	2,1
		Holzfaser	3,0
Wasser	84,2		
	100,0.		

Braconnot **) giebt, mit Benutzung der Analysen der Vorigen, folgende qualitative Zusammensetzung der Runkelrübe an:

1) Krystallisirbarer Zucker,
2) unkrystallisirbarer —
3) Eiweiss,
4) Pektin,
5) eine schleimige Substanz,
6) eine stickstoffhaltige, in Wasser lösliche Substanz,
7) pektische Säure, ?
8) eine scharfe, riechende Substanz, die noch nicht näher untersucht ist,

*) *Mauny de Mornay, la fabrication du sucre, p. 54. Paris 1837.*

**) *Ann. de chim. 1839. T. LXXII. p. 428.*

9) ein Fett,
10) eine wachsartige Materie,
11) phosphorsaure Magnesia,
12) oxalsaures Kali,
13) äpfelsaures —
14) phosphorsaurer Kalk,
15) oxalsaurer —
16) Chlorkalium,
17) schwefelsaures Kali,
18) salpetersaures —
19) Eisenoxyd,
20) Ammoniaksalze,
21) Holzfaser.

Braconnot zog in seiner vorerwähnten Arbeit das Alleinvorhandensein von Rohrzucker in der Rübe, den Ansichten von Pelouze und Péligot zuwider, sehr in Zweifel. Neuerdings hat jedoch Pelouze seine Ansicht durch schlagende Versuche bestätigt, ein für die Zuckerfabrication höchst wichtiges Factum.

Die Runkelrüben, welche mir zu den folgenden Versuchen dienten, waren theils aus der Gegend von Berlin selbst, theils aus Magdeburg und dem Oderbruche.

1. Die stickstoffhaltigen Substanzen.

Die Färbung des gepressten Rübensaftes an der Luft ist bekannt, ich hatte jedoch Gelegenheit, dieses Phänomen bei den Rüben, welche ich untersuchte, näher zu beobachten. Der ausgepresste Saft dieser Rüben war im Augenblicke, wo er den Zellen entquoll, gelblich trübe, er färbte sich an der Luft röthlich und wurde nach einigem Stehen tintenartig. Diese Färbung des ausgepressten Saftes beruht auf einer wirklichen Oxydation eines in dem Safte enthaltenen Körpers. Man kann diese sehr deutlich beobachten, wenn man Rübensaft in einem Cylinderglase unbedeckt stehen lässt; nach wenigen Minuten hat sich die oberste Schicht gefärbt, welche mit der Zeit immer mächtiger wird. In einer flachen Schale der Luft ausgesetzt, färbt sich der Saft in wenigen Stunden tintenartig schwarz, und man kann deutlich wahrnehmen, dass die Färbung von einem sehr feinen Niederschlage, aus schwarzen Flöckchen bestehend, her-

rührt. Dieser schwarze Niederschlag lässt sich abfiltriren; im Kolben erhitzt, giebt er Ammoniak. In Kali löst er sich leicht auf, wird aber durch Essig- oder Salzsäure nicht mehr vollständig aus dieser Lösung gefällt. In verdünnten Säuren ist er wenig löslich. Wird Rübensaft, welcher diese Erscheinung zeigt, vor der Oxydation mit wenig Säure versetzt, so bildet sich der schwarze Niederschlag nicht; sobald jedoch die Säure wieder abgestumpft wird, tritt dieselbe Erscheinung, wie zuvor, wieder auf. Durch Erhitzen des Saftes bis zum Kochen wird dieser Körper nicht ausgeschieden, denn wird der gekochte Saft der Luft ausgesetzt, so färbt er sich wie zuvor, nur nicht so intensiv. Durch Zusatz eines Kalksalzes, z. B. Chlorcalcium, wird dieser Körper aus dem Rübensafte weiss ausgefällt, färbt sich jedoch an der Luft augenblicklich und wird schwarz.

Diese Substanz befindet sich nur in gewissen Gefässen der Rübe. Das Zellgewebe der Rübe enthält davon nichts, blos die Gefässbündel. Man sieht diess sehr deutlich, wenn eine Rübe so durchgeschnitten wird, dass alle Gefässbündel im Durchschnitte sichtbar sind. Erhält man die Schnittfläche einige Zeit mit Wasser, besser mit Weingeist, feucht, damit sie nicht zu schnell abtrocknet, so kann man nach sehr kurzer Zeit beobachten, wie die Gefässbündel durch schwarze Puncte sich bezeichnen. Wird die Rübe, wenn sie durchschnitten ist, etwas gequetscht, so dass aus den Gefässbündeln Flüssigkeiten austreten und sich mit der des Zellgewebes vermischen, so färbt sich die ganze Oberfläche.

Erhitzte ich Rübensaft gleich nach dem Auspressen bis zum Kochen, so bildete sich ein ziemlich reichliches weisses Coagulum, welches, abfiltrirt, ganz die Eigenschaften von Eiweiss zeigte. Beim Trocknen wurde es in der Regel grau, wohl von der vorhin beschriebenen Substanz herrührend.

Braconnot hat Rübensaft untersucht, welcher beim Kochen nicht coagulirte. Es ist möglich, dass dieser Chemiker mit alterirten Rüben gearbeitet hat, deren Saft allerdings hie und da durch Kochen nicht coagulirt. Auch scheint sein Rübensaft von dem meinigen durch mehr saure Eigenschaften sich unterschieden zu haben, denn der Saft der meisten Rüben, welche

ich untersuchte, reagirte nicht, blos wenige Sorten ganz schwach sauer, kaum durch Lakmuspapier erkennbar.

Der Saft, durch Kochen von dem Eiweiss befreit, ist nicht klar, sondern stets noch trübe; wird demselben aber eine Kalksalzauflösung, z. B. von Chlorcalcium, zugesetzt, so bildet sich in der Kälte, leichter aber in der Wärme, ein reichlicher Niederschlag, bestehend aus der oxydirbaren stickstoffhaltigen Substanz, grösstentheils aber aus oxalsaurem, phosphorsaurem und schwefelsaurem Kalke, und der bis zum Kochen erhitzte Saft wird klar und weingelb gefärbt.

Wenn dieser Saft mit Kalkwasser versetzt wurde, so entstand ein Niederschlag, der weit reichlicher war als die beiden vorhergehenden und somit den grössten Theil der im Rübensafte enthaltenen fremden organischen Substanzen enthalten musste; beim Kochen der Flüssigkeit entwickelte sich Ammoniak. Von diesen Niederschlägen sammelte ich auf dem Filter, wusch und trocknete sie; im Kolben erhitzt, gaben sie ammoniakalische Producte. Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass Kalkwasser beim Kochen nichts mehr fällte, untersuchte ich die Flüssigkeit, ob darin nun noch fremde Substanzen enthalten seien. Nachdem ich die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure kaum sauer gemacht hatte, behandelte ich einen Theil mit Tannin, welches einen schwachen Niederschlag hervorbrachte; ein anderer Theil, mit Bleiessig versetzt, gab einen sehr starken Niederschlag, eben so mit salpetersaurem Quecksilberoxyd. Alle diese Niederschläge, jeder für sich gesammelt und getrocknet, gaben, im Kolben erhitzt, ammoniakalische Producte.

Ich stimme in einigen Puncten dieser Untersuchung des Rübensaftes mit Braconnot nicht überein. Wie schon oben erwähnt, hat dieser Chemiker durch Kochen des Rübensaftes kein Coagulum erhalten. Er erklärt diese Erscheinung aus der Abwesenheit von Kalksalzen im Rübensafte und schreibt die Eigenschaft des Eiweisses, zu coaguliren, in anderen Pflanzensäften dem Einflusse von Kalksalzen zu, welche diese gewöhnlich enthalten. Diess kann aber nicht der Fall sein, denn bei dem Vorhandensein von oxalsauren Alkalien konnte auch in meinen Rübensäften kein Kalksalz enthalten gewesen sein, was auch daraus hervorgeht, das Chlorcalciumlösung einen Niederschlag von oxalsaurem und phosphorsaurem Kalke bildete. Wenn

Braconnot durch Chlorcalciumlösung oder irgend ein anderes Kalksalz ein Coagulum erhielt, wenn er durch Kochen keins erhalten hatte, so war diess offenbar eine und dieselbe Erscheinung, welche ich beobachtete, nur mit dem Unterschiede, dass ich in der gefällten Substanz einen ganz andern Körper erkannte; auch konnte der mit Chlorcalcium versetzte Saft nicht dem mit kaustischem Kalk geläuterten an Reinheit gleichkommen, wie dieser Chemiker zu finden glaubte und deshalb für die Läuterung des Rübensaftes anstatt kaustischem Kalk Kalksalze, wie Gips, vorschlug. Ich habe im Gegentheil, wie oben gezeigt, gefunden, dass durch Kochen, durch Zusatz eines Kalksalzes und durch reine Kalkerde verschiedene Substanzen gefällt werden.

Hiervon überzeugte mich auch folgende Untersuchung der Niederschläge, welche sich in den Läuterpfannen der Rübenzuckerfabricanten durch Kalk bilden. Hr. H. Schmidt aus Magdeburg hatte die Güte, mir eine grosse Quantität derselben, vorher sorgfältig getrocknet, zu übersenden.

Diese Niederschläge, nachdem sie gut mit Wasser ausgesüsst waren, wurden mit verdünnter Essigsäure behandelt, um die gebildeten Kalkverbindungen theilweise zu zersetzen. Die von den Rückständen abfiltrirte schwach saure Auflösung war weingelb gefärbt und enthielt neben essigsaurem Kalk noch eine bedeutende Menge organischer Substanzen aufgelöst, welche durch Bleiessig, Ammoniak oder Kalkwasser wieder gefällt wurden. Um diese Substanz näher kennen zu lernen, wurde der Kalk mit Oxalsäure gefällt, die Flüssigkeit filtrirt und abgedampft, bei einiger Concentration aber mit Weingeist versetzt, welcher die organische Substanz fällte, welche, ausgewaschen, sich in Wasser, jedoch erst nach längerer Zeit, löste. Aus der wässrigen Lösung durch Abdunsten erhielt ich diese Substanz als eine leimartige braune Masse, welche, im Kolben erhitzt, Ammoniak lieferte. Die wässrige Auflösung giebt mit Kalkwasser, Tannin oder dgl. Niederschläge, mit Chlorcalcium jedoch keine. Ich stellte mir eine ziemliche Menge dieser Substanz dar, um sie bei späteren Versuchen, wie ich anführen werde, anzuwenden, um ihre Einwirkung auf Zuckerlösungen kennen zu lernen.

Beim Auswaschen der mit Essigsäure behandelten Rückstände lösten sich stets noch organische Substanzen auf, welche

ich, da sie mit Kalk einen sehr voluminösen Niederschlag gaben, für Pektinsäure hielt; die Untersuchung aber ergab, dass diese Substanz auch sehr stickstoffhaltig war.

Der durch Behandlung mit Essigsäure ungelöst gebliebene braune Rückstand wurde getrocknet und dann mit absolutem Weingeist behandelt, welcher daraus in gewöhnlicher Temperatur butterartiges körniges Fett auszog. Kali löste von dem braunen übrigen Rückstande einen Theil auf; die Auflösung, mit Säuren versetzt, gab einen flockigen Niederschlag, der ebenfalls, wie die anderen, stickstoffhaltig, in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren wenig löslich war und überhaupt die Eigenschaften von wirklichem Eiweiss zeigte.

Die mit den angegebenen Reagentien ungelöst gebliebenen Substanzen bestanden grösstentheils aus anorganischen Substanzen, phosphorsaurem und oxalsaurem Kalk, verschiedenen Unreinigkeiten, wie Sand u. dgl., vom Kalk herrührend, und endlich einer schwarzen humusartigen Substanz stickstoffhaltiger Natur, welche, in Kali fast unauflöslich, das Product der verschiedenen Einwirkungen von Säuren und Alkalien war.

Die Untersuchung dieser Rückstände zeigt, dass durch doppelte Wirkung von Wärme und Kalkerde beim Läutern des Rübensaftes gefällt wurden:

1) Oxalsaurer Kalk,
2) phosphorsaurer Kalk,
3) eine dem Eiweiss ähnliche Substanz,
4) eine leimartige stickstoffhaltige Substanz,
5) ein Fett in Form von Kalkseife.

Pektinsäure konnte ich in diesen Niederschlägen nicht finden, was mit den Untersuchungen von Braconnot übereinstimmen würde, nach welchem der Rübensaft kein Pektin, wohl aber die Zellen der Rübe solches enthalten. Da bei der Fabrication im Grossen aber stets auch Rübenstückchen und Zellen mit in den Saft übergehen, so dürfte sich in den Niederschlägen wohl auch pektinsaurer Kalk vorfinden. Bei der Anwesenheit der auflöslichen stickstoffhaltigen Substanzen ist es jedoch kaum möglich, die Pektinsäure zu isoliren.

Es schien mir nicht uninteressant, die Menge der fremden organischen Substanzen zu bestimmen, welche im Safte enthal-

ten sind, namentlich aber, welche Mengen durch Kalk fällbar sind und welche durch dieses Agens nicht gefällt werden.

Eine gewogene Menge Rübensaft wurde zu diesem Zwecke mit einer Auflösung von reinem Zuckerkalk *) versetzt und bis zum Kochpuncte erhitzt, die gebildeten Niederschläge abfiltrirt, getrocknet und gewogen. Die übrig bleibende Flüssigkeit wurde mittelst Essigsäure schwach sauer gemacht und mit drittel-essigsaurem Bleioxyd versetzt. Die gefällte Bleiverbindung wurde ebenfalls abfiltrirt, getrocknet und gewogen.

Die Niederschläge wurden im Tiegel verbrannt und aus dem Verluste, so wie der Kohlensäure des kohlensauren Kalkes **), die Menge der organischen Substanzen berechnet.

Es ergab sich aus zwei Versuchen:

	I.	II.
	In 100 Th. Saft von 9°B.	In 100 Th. Saft von $9\frac{1}{2}$°B.
Durch Kalkerde fällbar	1,003	0,914
— Bleiessig —	0,092	0,116
	1,095	1,030.

Die Flüssigkeiten, aus denen diese Substanzen gefällt sind, enthalten jedoch noch andere, denn salpetersaures Quecksilberoxyd fällt daraus noch mehr.

Die Resultate der bis daher angeführten Versuche überzeugten mich, dass im Rübensafte die fremden organischen Substanzen, welche bisher überhaupt mit dem Namen Eiweiss bezeichnet wurden, aus einer Reihe von Substanzen bestehen, welche zwar stickstoffhaltiger Natur sind, aber in ihren Eigenschaften wesentlich von denen des Eiweisses abweichen. Im Allgemeinen kam ich bei verschiedenen Rüben aus verschiedenen Gegenden und Boden zu demselben Resultate, nur fand ich die Verhältnisse, in denen diese 4 Substanzen vorkommen, sehr variirend. Diese verschiedenen Mengenverhältnisse bei verschie-

*) Ich wandte Zuckerkalk an, um gewiss zu sein, dass kein kohlensaurer Kalk in die Flüssigkeit kommt, welcher das Endresultat unrichtig machen müsste.

**) Ich nahm hier an, dass der Kalk nicht durch Verbrennung der Kohle kohlensauer geworden, sondern schon vorher bei der Zersetzung der organischen Körper durch Wärme entstanden ist, weshalb ich auch die Kohlensäure als organische Substanz in Rechnung brachte.

denen Rüben kann man bei der Fabrication im Grossen sehr leicht beobachten, denn die Kalkzusätze bei der Läuterung richten sich grösstentheils darnach. Je nach dem Zustande der Rüben, in welchem sie sich befinden, können sogar eine oder zwei der vorerwähnten Substanzen ganz fehlen. Aus Saft von sehr stark gekeimten Rüben lässt sich kein Eiweiss mehr durch Kochen coaguliren, der Saft enthält dann gewöhnlich auch die Substanz nicht mehr, welche sich an der Luft oxydirt und färbt. Es ist aber gewiss, dass diese Substanzen vorher in der Rübe waren. Offenbar hat sich das Eiweiss verändert und zwar zu einem Körper, der mit Kalk Verbindungen eingehen kann, weshalb solcher Rübensaft oft die doppelten Kalkdosen zur Fällung erfordert, als diess bei Saft von ungekeimten Rüben der Fall ist; es findet sich aber auch in solchem Safte eine grössere Menge durch Kalk nicht fällbarer organischer Körper vor. Es scheint demnach, als ob durch den Vegetationsprocess die beschriebenen Substanzen wesentlich modificirt werden und eine Reihe von Veränderungen durchlaufen, bis sie geeignet sind, zur Ernährung der neuen organischen Gebilde mitzuwirken.

Der Keimungsprocess ist es aber nicht allein, welcher solche Veränderungen hervorbringt. Dieselben Erscheinungen zeigen sich bei gewissen Rüben, welche die Eigenschaft zeigen, sehr leicht in Fäulniss überzugehen.

Das genauere Studium dieser Körper ist gewiss von grosser Wichtigkeit, denn, wie ich weiter unten zeigen werde, spielen diese eine sehr wichtige Rolle in der Zuckerfabrication.

2. *Der Ammoniakgehalt der Runkelrübe.*

Es ist eine sehr bekannte Erscheinung, dass beim Läutern des Rübensaftes, so wie beim Abdampfen desselben, bedeutende Mengen Ammoniak frei werden, weshalb allgemein angenommen wird, dass in dem Rübensafte Ammoniaksalze enthalten sind. Die Menge des bei diesen Operationen sich entwickelnden Ammoniaks ist in der That nicht unbedeutend, es ist mir aber stets aufgefallen, dass, wenn kalter Rübensaft mit Kalk versetzt wird, auch keine Spur davon zu erkennen ist.

Auch jetzt versuchte ich wiederholt, kaltem gepresstem Rübensaft oder Rübenbrei Kalilösung zusetzend, mich von der Gegenwart von Ammoniak zu überzeugen, allein vergebens.

Ein Umstand bestimmte mich noch besonders, die Sache näher zu untersuchen. Wenn ich nämlich durch Kalk geläuterten Rübensaft stark alkalisch machte und denselben anhaltend kochte, hörte nach einiger Zeit die Ammoniakentwickelung auf; wurde aber die Flüssigkeit in dem Kolben, worin diess geschah, sich circa 12 Stunden selbst überlassen, so war bei wiederholtem Kochen wieder Ammoniakbildung bemerkbar; diess wiederholte ich öfters und fand stets, dass, wenn Tags zuvor kein Ammoniak mehr vorhanden war, den andern Tag beim Kochen sich neue Mengen entwickelten.

Da mich meine vorhergehenden Versuche von der Menge stickstoffhaltiger Substanzen, welche in dem schon mit Kalk behandelten Safte noch vorhanden sind, überzeugten, ferner die Bildung des Ammoniaks in dem oben erwähnten Versuche aufmerksam machte, kam ich auf die Vermuthung, ob überhaupt das frei werdende Ammoniak nicht ein Product von der Einwirkung der Alkalien auf die stickstoffhaltigen Substanzen des Rübensaftes sein könnte.

Wenn Rübensaft, Rübenbrei oder Rübenschnitte kalt mit verdünntem Kali oder Kalkmilch versetzt werden, konnte ich bei der gewöhnlichen Temperatur durch keins der gewöhnlichen Reagentien Ammoniakentwickelung entdecken; wird das Gemenge erhitzt, so zeigen sich die ersten Spuren von Ammoniak erst in einer dem Kochpuncte nahen Temperatur. Bei der oft stundenlang beim Kochen anhaltenden Ammoniakentwickelung war es wirklich auffallend, dass bei gewöhnlicher Temperatur gar keins und unter dem Kochpuncte nur so wenig Ammoniak frei wurde, da doch die Ammoniaksalze in der Kälte so gut wie in der Wärme von Alkalien zerlegt werden.

Um jedoch bestimmter die Abwesenheit von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur nachzuweisen, nahm ich 296 Gr. Rübensaft von $9\frac{1}{2}$° B. vor, versetzte denselben in einem Kolben mit Kalkmilch im Ueberschusse und leitete durch dieses Gemenge ungefähr während 12 Stunden einen Wasserstoffstrom, welcher endlich seinen Weg durch einen Kugelapparat mit Salzsäure nahm, um Ammoniakdämpfe, die er aus der Flüssigkeit aufnehmen konnte, dort abzugeben. Diese Salzsäure, mit Platinchlorid vermischt, wurde im Wasserbade zur Trockne abgedampft und dann mit absolutem Weingeist behandelt. Es hatten sich bei diesem Versuche Spuren von Platinsalmiak gebildet.

Bei einem zweiten Versuche erhitzte ich eine gleiche Menge desselben Rübensaftes mit Kalkmilch bis zum Kochen und wiederholte nach der Abkühlung der Flüssigkeit den vorigen Versuch auf dieselbe Art, erhielt aber nur wenig mehr Platinsalmiak, dessen Menge 3 Mgr. betrug.

Die Menge Platinsalmiak war bei beiden Versuchen so gering, dass ich vermuthen konnte, das Ammoniak könne auch während der Manipulation aus der Luft aufgenommen worden sein, oder die Salzsäure war nicht rein, denn Reiset hat uns gezeigt, dass dieses Verfahren der Ammoniakbestimmung leicht Fehler im Gefolge haben kann, wenn die Versuche nicht mit aller Sorgfalt angestellt werden. Ich wandte daher bei einem dritten Versuche anstatt Rübensaft blos ausgekochtes destillirtes Wasser unter den vorigen ganz gleichen Umständen an. Die abgedampfte und mit Platinchlorid versetzte Salzsäure hinterliess ebenfalls Spuren von Platinsalmiak, deren Menge der im ersten Versuche gleich kam.

Ich glaubte aus diesen Versuchen schon unmittelbar auf die Abwesenheit von Ammoniaksalzen schliessen zu können; ich wollte aber, um wo möglich noch mehr Beweise für diese Ansicht zu stellen, untersuchen, wie viel Ammoniak sich aus einer Menge Saft, wie die vorhin in Arbeit genommene, entwickelt.

Zu dem Ende wurden 296 Gr. Saft von $9\frac{1}{2}$° B., von Rüben desselben Ackers herrührend, bis zum Kochen erhitzt und mit Kalkmilch im Ueberschusse versetzt, wodurch alle durch Kalk und Wärme fällbaren Substanzen entfernt wurden. Sobald die Fällung geschehen war, wurde die Masse möglichst schnell abgekühlt, um Verlust an Ammoniak zu vermeiden, filtrirt und die Niederschläge mit ausgekochtem kaltem Wasser ausgewaschen. Die klare Flüssigkeit zeigte nun $6\frac{1}{2}$° B. Diese wurde, in einem Kolben erhitzt, im Kochen erhalten und die Dämpfe in mehreren mit einander in Verbindung stehenden kleinen Flaschen, auf deren Boden sich Salzsäure befand, condensirt. Nach $1\frac{1}{2}$stündigem Kochen schien die Flüssigkeit kein Ammoniak mehr zu geben, weshalb die Arbeit unterbrochen, der Inhalt der Condensationsgefässe mit Chlorplatin vermischt, im Wasserbade abgedampft und mit absolutem Weingeist behandelt wurde. Die Menge des erhaltenen Chlorplatins betrug 0,944 Gr.

Die Flüssigkeit war etwas trübe geworden, sie hatte sich etwas gefärbt, und doch kaum mehr, als durch die Concentration erklärt werden konnte; es hatte sich ein weisser Niederschlag gebildet. Nach 12stündigem Stehen nahm ich das Kochen derselben Flüssigkeit wieder vor, wobei wieder Ammoniak sich entwickelte, welches sich in 0,346 Platinsalmiak vorfand. Die ganze Menge Platinsalmiak betrug also 1,290 Gr., welche gleich ist 0,099 reinem Ammoniak.

Eine solche Menge hatte ich nicht erwartet, sie überzeugte mich aber nur um so mehr von meiner Ansicht, dass das Ammoniak, welches bei der Fabrication auftritt, das Product von der Einwirkung der Alkalien auf gewisse stickstoffhaltige Substanzen ist, welche weder durch Kochen noch durch Kalk fällbar sind. Wenn ich eine Menge von Salmiak, welche dem dritten Theile des gefundenen Ammoniakgehaltes entsprach, mit 296 Gr. einer Zuckerauflösung von $9\frac{1}{2}$° B. vermischte und Kalkmilch oder Kalilauge zusetzte, so konnte durch den Geruch sowohl als durch einen mit Salzsäure benetzten Glasstab Ammoniak sehr deutlich wahrgenommen werden.

Säuren bringen dieselbe Erscheinung hervor. Wenn ich nämlich Rübensaft mit verdünnter Salzsäure längere Zeit gekocht hatte und die Flüssigkeit dann mit Kali im Ueberschusse versetzte, so war eine deutliche Ammoniakentwickelung bei gewöhnlicher Temperatur bemerkbar, während diess vor dem Versuche nicht der Fall war. Die Substanz, welche in Berührung mit Alkalien und Säuren sich so leicht zerlegt, ist in Weingeist von 83 p.C. löslich, denn werden getrocknete Rüben mit diesem ausgezogen, so entwickelt die weingeistige Lösung sowohl durch Kochen mit Alkali, als auch nach längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure und nachherigem Behandeln mit Kali bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak.

Die Zersetzung von stickstoffhaltigen Körpern beim Kochen mit kaustischen Alkalien oder Säuren, wobei Ammoniak gebildet wird, ist bekannt *), doch tritt bei diesen Körpern eine ähnliche Zersetzung blos bei Anwendung sehr concentrirter Einwirkung von Alkalien ein. Wenn ich das durch Kochen gefällte Eiweiss des Rübensaftes mit verdünnten Alkalien un-

---

*) S. Berzelius's Lehrb. der Chemie. Bd. IX. S. 878 u. 879.

ter denselben Umständen wie in den früheren Versuchen längere Zeit kochte, konnte ich keine Ammoniakbildung wahrnehmen, eben so wenig, wenn ich die oxydirbare stickstoffhaltige Substanz einer ähnlichen Behandlung unterwarf. Dieser Fall kann jedoch nicht gegen meine Ansicht sprechen, da die Verbindung, welche mir Ammoniak lieferte, eine losere sein kann, eine in Veränderung begriffene. Ueberhaupt sind die stickstoffhaltigen Körper der Pflanzenwelt noch zu wenig untersucht, um zur Bestätigung meiner Ansicht analoger Fälle zu bedürfen.

Die Anwesenheit von Ammoniaksalzen in der Rübe scheint mir demnach sehr problematisch, wenigstens rührt *der grösste Theil* des bei der Rübenzuckerfabrication auftretenden Ammoniaks von einer Zersetzung her, wie ich sie beschrieben. Ueberhaupt dürften die Resultate dieser Untersuchung dazu dienen, ähnliche Versuche mit anderen Pflanzen vorzunehmen, in welchen das Vorhandensein von Ammoniaksalzen angenommen wird, ohne Zweifel, weil die untersuchten Theile durch Kochen mit Alkalien Ammoniak entwickeln *).

3. *Die unorganischen Bestandtheile.*

Der Gehalt der Rübe an Salzen ist bekannt, ich fand jedoch über die Mengen, welche darin vorkommen, so wenig aufgezeichnet, dass ich auch in dieser Hinsicht verschiedene Rübensorten untersuchte. Ich bestimmte die Mengen ganz einfach durch Einäschern. Diese Methode kann jedoch durchaus nicht genau sein, denn man erhält in der Asche theilweise blos die Basen, während die organischen Säuren, auch Salpetersäure, zersetzt werden. Die Aschenmenge wird also stets geringer ausfallen, als der wahre Gehalt an Salzen in der Rübe beträgt. Ich hatte versucht, die Menge der Salze in dem Zustande, wie sie in der Rübe enthalten sind, zu bestimmen, indem ich eine gewogene Menge Rübenbreies mit Hefe in Gährung versetzte, um den Zucker zu zerstören. Die daraus erhaltene Flüssigkeit enthielt zwar keinen Zucker mehr, wohl aber eine solche Menge fremder organischer Substanzen, dass an eine quantitative Bestimmung der Salze gar nicht zu denken war.

---

*) S. Liebig's organ. Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie. S. 72 und 73.

Mittelst Einäscherung getrockneter Rübensubstanz wurden folgende Resultate erhalten:

	Absol. Gew. der Rübe.	Trockne Substanz.	Asche.
1) 100 Th. Rüben aus gut. Gartenland	$1\frac{1}{2}$ Pfd.	17,6	0,97
2) 100 — — — dem Oderbruch	$22\frac{1}{2}$ —	12,0	1,70
3) 100 — — — Lehmboden	$2\frac{1}{8}$ —	19,82	0,97
4) 100 — — — aus Sandboden	$1\frac{3}{4}$ —	17,2	0,64.

Hiernach berechnet sich der Aschengehalt für 100 Theile trockne Substanz:

1) 5,55
2) 14,20
3) 4,92
4) 3,77.

Eine quantitative Untersuchung der einzelnen Bestandtheile der Aschen habe ich nicht vorgenommen. Da diese nach dem Boden, auf dem die Rüben gewachsen, sehr verschieden sind, so hat eine solche Untersuchung keinen allgemeinen Werth.

70—80 p. C. vom Gewicht der Aschen sind auflöslich in Wasser; eine solche Auflösung besteht zum grössten Theile aus kohlensaurem, ferner schwefelsaurem, salzsaurem und phosphorsaurem Alkali. Der in Wasser unlösliche Theil der Asche besteht aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk, Eisenoxyd und Kieselerde.

In der Rübe 2) fanden sich grosse Mengen von salpetersaurem Kali, dessen Anwesenheit sich nicht nur beim Verkohlen durch eine lebhafte Verbrennung erkennen liess, sondern ich erhielt es sogar in Krystallen, wenn der Zucker des Saftes durch Gährung mittelst Hefe zerstört und die Flüssigkeit abgedampft wurde. Mit dem letztern Verfahren erhielt ich bei den anderen Rübensorten keine Spuren von Salpeter.

Noch war wichtig, zu wissen, ob der grössere Theil der Salze im Safte oder in der Holzfaser der Rübe sich befindet.

Indem ich von derselben Rübe einen getrockneten gewogenen Theil einäscherte, einen andern in Brei verwandelte, den Saft mit kaltem Wasser auslaugte, den Rückstand trocknete und ebenfalls einäscherte, erhielt ich bei Anwendung gleicher Mengen aus der getrockneten Faser stets weniger Asche als aus der getrockneten Rübenmasse, und zwar eine Asche, die

grösstentheils unlöslich in Wasser war. Es geht daraus hervor, dass der Saft der Rübe den grössten Theil der auflöslichen Salze enthält.

So unvollständig die vorstehende Untersuchung über den Salzgehalt der Rüben ist, so genügt sie doch, um zu zeigen, wie wenig dieser vernachlässigt werden kann, denn die Menge der Salze übersteigt nach den angegebenen Analysen selbst bei den besten Rübensorten, wie 1, 3 und 4, noch jedenfalls 1 p.C. vom Gewicht der Rübe, wenn man nämlich die Basen mit den Säuren sich verbunden denkt als Salze, wie sie in der Rübe existiren.

4. *Der Zucker.*

Zur Beantwortung der Frage, ob in der Rübe blos Rohrzucker vorhanden, oder ob ein Theil des unkrystallisirbaren Zukkers, welcher bei der Fabrication stets erhalten wird, schon in der Rübe fertig gebildet enthalten ist, wiederholte ich die Versuche, welche Pelouze, Péligot, Braconnot und Andere zu diesem Zwecke angestellt haben.

Nach Pelouze *) behandelte ich eine gewogene Menge feiner Rübenschnitte mit Weingeist von 83 p.C. und dampfte die gewonnene weingeistige Zuckerlösung unter der Luftpumpe ein. Anstatt Rübenschnitten wählte ich in einem andern Versuche Rübenbrei, ich erhielt aber stets eine dunkel gefärbte Masse, welche nur schwer zum Krystallisiren zu bringen war; mit absolutem Weingeist legte ich einen Theil der Krystalle zwar trocken, aber rein und weiss konnte ich sie nie erhalten, sie waren sogar nicht rein genug, um den Zucker quantitativ zu bestimmen, dem unverkennbar Salze und andere fremde Materien beigemischt waren, welche mit einem Theile des Zuckers eine schmierige Masse bildeten. Mein weingeistiger Auszug färbte sich an der Luft augenblicklich und wurde tintenartig von feinen schwarzen Flöckchen, welche die oben beschriebene oxydirbare Substanz waren. Diese liess sich zwar durch's Filter trennen, die Auflösung wurde aber doch nicht farblos und enthielt nicht wenig fremde Substanzen, welche beim Abdampfen

*) *Annal. de chim. T. XLVII. p. 409.*

eine schmierige gefärbte Masse mit einem Theile des Zuckers bildeten.

Ein etwas günstigeres, doch nicht genügendes Resultat gab mir Péligot's Methode, die getrockneten und gepulverten Rüben mit Weingeist von 83 p. C. auszulaugen, allein ich erhielt stets nur schmierige Zuckerkrystalle mit unverkennbarer Einmengung von Salzen und anderen organischen Substanzen, so dass mir keine dieser Methoden geeignet scheinen konnte, die Frage über das alleinige Vorhandensein von Rohrzucker zu lösen.

Braconnot, welcher die Péligot'sche Methode zu demselben Zwecke anwandte, hat auch nie reine Zuckerkrystalle erhalten können und zieht deshalb die Annahme von Péligot über das Alleinvorhandensein des Rohrzuckers in der Rübe in Zweifel. Befremdend bleibt mir immer, auf welche Weise diese Chemiker die Salze, deren Menge, wie ich gezeigt, nicht unbedeutend ist, abgeschieden haben, da diese in Weingeist von 83 p. C. nicht absolut unlöslich sind und nothwendig die Krystallisation des Zuckers beeinträchtigen mussten. Oder sollten die französischen Rüben weniger Salze enthalten als unsere deutschen?

Dieselben Methoden, mittelst welcher die besprochene Frage gelöst werden sollte, werden auch angewandt, den Zuckergehalt der Rübe quantitativ zu bestimmen. Aus den eben erwähnten Gründen aber sind sie nicht genügend, wenigstens gelang mir bei keinem meiner Versuche, den Zucker weiss, trokken und ohne einen unkrystallisirbaren schmierigen Rückstand zu erhalten. Pelouze mit der Annahme, dass blos Rohrzukker in der Rübe existire, bestimmte mit der durch Gährung erzeugten Weingeistmenge den Zucker in der Rübe. Ich selbst habe keine vergleichenden Versuche angestellt, diejenigen aber, welche diese Methode anwandten, erhielten bei einem und demselben Material bei verschiedenen Versuchen auch verschiedene Resultate. Da diese Methode nur unter der Hand eines sehr sorgfältigen Experimentators genaue Resultate erwarten lässt, so dürften die vorhergehenden Methoden, trotz ihrer Mangelhaftigkeit, für die Praxis den Vorzug verdienen, weil sie einfacher sind und so grosse Fehler nicht leicht möglich machen, wie diess bei der Methode mittelst Gährung der Fall sein kann.

Die Abwesenheit eines unkrystallisirbaren Zuckers in der

Rübe hat nun vor kurzer Zeit Pelouze *) mittelst der Kupferprobe **) nachzuweisen gesucht.

Ich stellte dieselben Versuche mit Saft verschiedener Rüben, gekeimten und ungekeimten, an und erhielt nie eine Reaction auf unkrystallisirbaren Zucker, wodurch ich die Versuche von Pelouze vollständig bestätigt fand. Es wäre aber doch noch wichtig, eine grössere Menge Versuche mit verschiedenen Rüben von verschiedenem Boden und von verschiedenem Zustande in dieser Richtung zu machen, ob selbst bei saurer Reaction des Saftes und bei sehr stark ausgewachsenen oder angefaulten Rüben doch kein unkrystallisirbarer Zucker in der Rübe präexistirt. Alle Rüben, mit welchen ich operirte, enthielten nach der Kupferprobe blos Rohrzucker, ob sich gleich unter diesen gekeimte und angefaulte befanden. Diese Erscheinung ist um so auffallender, als die Erfahrung im Grossen eine grosse Menge unkrystallisirbaren Zuckers in der Rübe vorhanden erwarten lässt.

Meine Untersuchungen haben den bisherigen Analysen der Runkelrüben demnach Folgendes hinzuzufügen:

Der Rübensaft enthält eine Reihe von stickstoffhaltigen Substanzen, welche bisher nicht näher bezeichnet, sondern unter dem allgemeinen Namen *vegetabilisches Eiweiss* zusammengefasst wurden; sie lassen sich sowohl in ihren physischen Eigenschaften als in ihrem Verhalten gegen verschiedene Reagentien unterscheiden:

---

*) Bericht desselben an die Acad. d. Wissenschaften.

**) Diese Probe beruht bekanntlich auf der Eigenschaft mehrerer Zuckerarten, das Kupferoxyd zu reduciren und aus der zuckerigen Auflösung als Kupferoxydul zu fällen. Da der Rohrzucker nicht reducirend wirkt, wenigstens nicht so schnell, so kann ein Kupferoxydsalz zur Erkennung dienen, ob eine Zuckerlösung ausser Rohrzukker noch eine andere Zuckerart enthält. In einem Cylindergläschen werden der zu untersuchenden Flüssigkeit einige Tropfen schwefelsaures Kupferoxyd und ein Ueberschuss von Kalilösung zugesetzt. Es wird kein Kupferoxyd fallen, sondern eine klare blaue Flüssigkeit entstehen, welche lange Zeit unverändert bleibt, wenn blos Rohrzucker in der Flüssigkeit war. Die geringste Spur einer andern Zuckerart ruft die Bildung eines orangegelben Niederschlages von Kupferoxydul hervor.

1) als wirkliches Eiweiss, durch Kochen coagulirbar;

2) eine stickstoffhaltige, im Rübensafte aufgelöste Substanz, welche aus der Luft begierig Sauerstoff aufnimmt und als unlösliche schwarze Substanz auftritt;

3) eine stickstoffhaltige leimartige Substanz, durch Kalkwasser fällbar;

4) eine stickstoffhaltige Materie, durch Bleiacetat fällbar und durch Kochen mit verdünnten Alkalien leicht zersetzbar.

Ausser diesen 4 Substanzen finden sich noch stickstoffhaltige, durch salpetersaures Quecksilberoxyd fällbare Substanzen vor, die nicht näher untersucht sind.

In der Runkelrübe existiren keine Ammoniaksalze. Das Ammoniak, welches bei der Fabrication im Grossen sich in so grosser Menge entwickelt, ist das Product einer Zersetzung, hervorgebracht durch die Einwirkung der Alkalien auf einige stickstoffhaltige Materien des Rübensaftes.

Bestätigt habe ich Pelouze's Versuche, deren Resultate die Ansicht feststellen, dass in der Rübe blos Rohrzucker existirt.

Ich habe schon an seinem Orte darauf aufmerksam gemacht, wie die grosse Menge von Salzen im Rübensafte Aufmerksamkeit verdient. Um diese noch mehr auf diesen Bestandtheil der Rübe hinzulenken und überhaupt zu zeigen, mit wie vielen fremden Substanzen der Zucker im Rübensafte gemengt vorkommt, habe ich die Verhältnisse für 100 im Rübensafte enthaltene feste Bestandtheile berechnet und folgendermaassen zusammengestellt:

		I.	II.
Zucker		83,58	86,28
fremde organische Substanzen	durch Kalk fällbar	7,98	7,52
	durch Bleiacetat fällbar	0,73	0,95
Salze und Salzbasen		7,71	5,25
		100,00	100,00.

Diese Zahlen habe ich bei 2 Runkelrüben, welche zu den besseren gehören, gefunden; jedoch werden sie nicht das wahre Verhältniss angeben, da noch eine nicht unbedeutende Anzahl anderer fester Substanzen im Rübensafte enthalten sind, deren nähere Bestimmung hier fehlt. Namentlich wird der wirkliche Gehalt an Salzen sich stets höher berechnen, als hier angegeben ist, weil durch das Einäschern die organischen Säuren zer-

stört wurden. Daher kommt es auch, dass man stets einen nicht unbedeutenden Gewichtsverlust erhält, wenn man aus der getrockneten Rübe mittelst Weingeist den Zuckergehalt berechnet, aus dem Safte derselben Rübe die stickstoffhaltigen Substanzen und durch Einäschern die Salze.

Annähernd können jedoch diese Analysen vor der Hand genügen, um wenigstens zu zeigen, dass eine Menge fremder Substanzen im Rübensafte enthalten sind, die nothwendig einen wesentlichen Einfluss auf die Fabrication üben müssen.

Die Zusammensetzung der Rübe wird stets nach Boden und klimatischen Verhältnissen variiren.

Es wird aus dieser Arbeit über die Runkelrübe hervorgehen, wie viel hier noch zu untersuchen ist, namentlich wünschte ich die Aufmerksamkeit der Chemiker durch diese Arbeit auf nähere Untersuchung der von mir nur unvollständig charakterisirten stickstoffhaltigen Substanzen hinzulenken, deren genaue Kenntniss nicht nur für die Zuckerfabrication, sondern auch für die Wissenschaft von Interesse sein muss.

II. *Verhalten reiner Zuckerlösungen unter verschiedenen Einflüssen.*

Sowohl bei der tropischen als inländischen Zuckerfabrication wird der Zucker der ausgepressten oder durch Auslaugung gewonnenen Säfte nur zum Theil in seinem ursprünglichen Zustande, d. h. als Rohrzucker, erhalten. Schon ehe man mit Bestimmtheit nachgewiesen hatte, dass sowohl im Zuckerrohr als in der Runkelrübe blos Rohrzucker existirt, erkannte man, dass ein grosser Theil der sogenannten Melasse der Zuckerfabricanten einer Veränderung des Rohrzuckers unter verschiedenen Einflüssen während der fabrikmässigen Darstellung zuzuschreiben ist.

Die bald eintretende Gährung bei ausgepressten zuckerhaltigen Pflanzensäften, eine bei der Zuckerfabrication in den Tropen gewöhnliche Erscheinung, beweist die Einwirkung der in diesen Säften enthaltenen stickstoffhaltigen Substanzen, denn nur diese sind nach den jetzigen Erfahrungen im Stande, diejenigen Veränderungen zu bewirken, welche mit dem Namen Gährung bezeichnet werden.

Die Beobachtung, dass aus einer Zuckerlösung nach an-

haltendem Kochen nur ein Theil wieder als krystallisirbarer Zucker erhalten werden kann, bezeichnet als einen weitern Einfluss die Wärme.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass in der That solche Einflüsse dem Fabricanten seine Ausbeute schmälern; ich bezweifle aber, dass sie richtig beurtheilt worden sind, und doch sind nur bei richtiger Beurtheilung derselben Verbesserungen in der Fabrication möglich.

Zu diesem Zwecke mussten Versuche im Kleinen angestellt werden.

Diese stellte ich an, indem ich Lösungen von reinem Zukker allen den Einflüssen auszusetzen suchte, welchen der Zukker in den Säften und überhaupt während der ganzen Fabrication unterworfen sein kann.

Den Grad der Zersetzungen, welche ich bei der Einwirkung verschiedener Agentien auf den Rohrzucker beobachtete, war mir nicht möglich, genau zu bestimmen bei den unzureichenden Hülfsmitteln der Chemie, die neugebildeten Zuckerarten von dem noch unveränderten Rohrzucker zu trennen und quantitativ zu bestimmen. Zwar ist in neuerer Zeit die Polarisation des Lichtes angewandt worden, sowohl zur quantitativen Bestimmung mehrerer Zuckerarten in einer Auflösung, als auch zur gradweisen Beobachtung von der Veränderung des Zuckers unter verschiedenen Einflüssen. Ich wandte diese Methode nicht an, weil sie mir nur zu einigen wenigen Beobachtungen von Nutzen sein, für den grössern Theil aber gar nicht dienen konnte, und weil ich überhaupt die Genauigkeit ihrer Resultate für die vorliegenden Fälle sehr in Zweifel ziehe, aus Gründen, auf welche ich im Verlaufe zurückkommen werde. Die Ergebnisse dieser Methode habe ich jedoch aus den Arbeiten von Ventzke *) und Soubeiran **) stets zur Vergleichung mit den meinen benutzt.

1. *Einfluss der atmosphärischen Luft auf reine Zuckerlösungen bei gewöhnlicher Temperatur.*

Zucker, in reinem destillirtem Wasser aufgelöst, kann in verschlossenen Gefässen wochenlang aufbewahrt werden, ohne

*) S. dies. Journ. Bd. XXV. 65. XXVIII. 101.

**) S. dies. Journ. Bd. XXVII. 281.

dass er sich verändert hätte; lässt man dagegen eine Auflösung von circa 10° B., in einem Becherglase vor Staub geschützt, der Luft ausgesetzt, so finden sich nach 3 Tagen schon Spuren von verändertem Zucker, welche sich von Tag zu Tag mehren. Diese Beobachtung ist früher schon gemacht worden, und man schrieb die Veränderung im zweiten Falle den organischen Substanzen zu, welche stets die Luft erfüllen. So viel Wahrscheinliches diese Ansicht für sich hat, so scheint doch fast, als habe die atmosphärische Luft unmittelbar auch Antheil an dieser Veränderung, denn reine Zuckerlösungen, denen grosse Berührungsflächen mit der Luft geboten werden, verändern sich in sehr kurzer Zeit. Folgender Versuch wird diess zeigen.

Ich füllte nämlich einen Glascylinder, der unten und oben offen war, mit Glasscherben auf Art eines Säuerungsgefässes bei der Schnellessigbereitung und liess eine reine Zuckerauflösung von 10° B., deren Reinheit vorher mittelst der Kupferprobe untersucht wurde, langsam über diese Glasscherben so träufeln, dass ungehinderter Luftzutritt stattfinden konnte. Die unten abfliessende Flüssigkeit wurde immer wieder oben aufgegossen. Die Temperatur der umgebenden Luft war 15° R. Schon nach 6stündiger Arbeit hatten sich Spuren von Zucker verändert, denn bei Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali wurde Kupferoxydul ausgeschieden. Diese Veränderung nahm rasch zu, und nach 36stündiger Operation war die Zersetzung so weit fortgeschritten, dass beim Abdampfen unter der Luftpumpe anfangs gar keine und erst nach vielen Versuchen eine spärliche Krystallisation erhalten wurde.

Die Flüssigkeit war bei diesem Versuche ungefärbt geblieben, hatte sich aber etwas getrübt.

Sei es der Einfluss des Sauerstoffes der atmosphärischen Luft oder der von organischen Körpern, so geht aus diesem Versuche doch hervor, dass vielfache Berührung mit der atmosphärischen Luft reine Zuckerlösungen verändern kann.

2. Einfluss der Wärme auf reine Zuckerlösungen beim Kochen.

Eine Lösung von reinem Zucker, anhaltend gekocht oder einer Temperatur über dem Kochpuncte des Wassers ausgesetzt, zersetzt sich, wie von Mehreren beobachtet worden ist; sie

verliert ihre Krystallisationsfähigkeit. Es bilden sich hierbei mehrere neue Producte, unkrystallisirbarer Zucker, von Einigen *Sirupszucker* genannt und als eigenthümliche Zuckerart bezeichnet, Ameisen- und Essigsäure *), Ulmin, Ulminsäure und andere, nicht untersuchte Substanzen.

Diese Veränderungen und Metamorphosen unter Einfluss von Wasser und Wärme gehen jedoch äusserst langsam vor sich. Zur deutlichen Wahrnehmung der Veränderung einer Zuckerlösung beim Kochen gehört eine mehrere Stunden anhaltende Einwirkung. Viele Erfahrungen im Grossen liessen mich an der fast allgemein angenommenen Ansicht, als ob der grösste Theil der bei der Fabrication erhaltenen Melasse durch Wärme zerstörter Zucker sei, zweifeln. Die früher angestellten Versuche, wo Zuckerlösungen 24 Stunden und länger gekocht wurden, konnten für die Praxis nicht maassgebend sein; ich stellte daher folgenden Versuch mehrmals an.

Eine Auflösung reinen Zuckers von 25° B. kochte ich in einer offenen Schale bei einem Versuche 1 Stunde, bei einem andern $1\frac{1}{2}$ und 2 Stunden lang, und zwar so, dass das verdampfte Wasser jedesmal erst dann wieder ersetzt wurde, wenn die Temperatur der kochenden Masse bis auf 110—112° C. gestiegen war. Selbst nach 2stündigem, so vorgenommenem Kochen hatte sich die Masse durchaus nicht gefärbt; unter der Luftpumpe der Krystallisation überlassen, war dieselbe sehr reichlich; der flüssige Theil, von den Krystallen getrennt, bildete nach einiger Zeit eine trockne Masse. Zersetzung hatte übrigens doch stattgefunden, denn die Kupferprobe zeigte Spuren von unkrystallisirbarem Zucker an und, mit Kalkwasser erhitzt, färbte sich die Flüssigkeit gelblich. Dieser Versuch, öfter vorgenommen, gab stets dasselbe Resultat. Wird das Kochen der Zuckerlösung in einem Kolben vorgenommen, so ist bei gleicher Zeitdauer der Einwirkung von Hitze der Zucker im Kolben mehr verändert als der in der Schale. Woher diess kommt, ist schwer zu bestimmen, denn man könnte eher annehmen, dass bei dem leichten Zutritt der Luft beim Kochen in der Schale der umgekehrte Fall eintreten würde. Vielleicht rührt dieses andere Verhalten beim Kochen im Kolben von dem zurückflies-

---

*) Soubeiran's früher erwähnte Arbeit.

senden Condensationswasser her, welches selbst mit Spuren von Ameisensäure, die nicht durch Reagentien zu erkennen sind, die Zersetzung des Zuckers befördert.

Daher mag es auch kommen, dass Soubeiran bei seinen Untersuchungen nach 2 — 3stündiger Einwirkung von Kochhitze merkliche Zersetzung nachwies.

Sehr leicht lässt sich bei längerem Kochen von Zuckerlösungen wahrnehmen, dass die Zersetzung des Zuckers bei längerer Einwirkung rascher fortschreitet, als diess zu Anfang der Arbeit der Fall war, ohne Zweifel, weil die durch die erste Einwirkung gebildeten Producte die Zersetzung des Zuckers mit befördern und, je mehr sich solche bilden, desto mehr die Veränderung beschleunigen.

Nach Soubeiran reagirt durch Kochen zersetzte Zukkerlösung stark sauer, und in diesem Falle ist die Beschleunigung des Zersetzungsprocesses beim Kochen leicht erklärlich. Ich habe nicht beobachten können, dass Zuckerlösung, die in einer offenen Schale sehr lange Zeit gekocht wurde, auf Lakmuspapier sauer reagirte; nichtsdestoweniger finden sich saure Producte in der Flüssigkeit, welche beim Zusatze von Alkalien die alkalische Reaction augenblicklich aufheben. Mit Kalkerde versetzt, entstehen theilweise unlösliche Verbindungen. Die Bildung flüchtiger und nicht flüchtiger saurer Producte ist unwiderlegbar, und daraus folgt unmittelbar, dass sich, wie bei Einwirkung von Säuren auf Rohrzucker, Frucht- und Traubenzucker bilden muss. Deshalb scheint mir die Annahme, dass eine eigenthümliche Zuckerart durch Zersetzung des Rohrzukkers beim Kochen entsteht, sehr gewagt. Ventzke *) nimmt eine solche an, bezeichnet sie mit dem Namen Sirupszucker und charakterisirt ihn durch seine Eigenschaft, das Licht nicht zu polarisiren. Vergleicht man die Erscheinungen, welche die Veränderungen des Zuckers beim Kochen begleiten, mit den Einwirkungen verdünnter Säuren, so findet sich eine grosse Analogie, denn in beiden Fällen entstehen saure Producte. Es ist deshalb auch anzunehmen, dass, sobald in der kochenden Zukkerlösung saure Producte entstanden sind, diese ihre Wirkung in der Art ausüben, dass sie Frucht- und Traubenzucker ne-

*) S. dies. Journ. Bd. XXV. 75.

ben anderen Producten bilden. Die vollkommene Neutralität der von Ventzke untersuchten Zuckermasse kann daher auch darin seinen Grund haben, dass Frucht- und Traubenzucker in dem Verhältnisse vorhanden waren, dass ihre entgegengesetzte Polarisationsfähigkeit sich gegenseitig aufhob. Eine Trennung oder Isolirung dieser beiden Zuckerarten ist bis jetzt noch unmöglich, durch Krystallisation sind sie kaum zu trennen.

Um den Einfluss der atmosphärischen Luft auf kochende Zuckerlösungen zu beobachten, wurde eine Lösung von 15° B. in einem Kolben gekocht, durch die kochende Flüssigkeit aber fortwährend ein Strom atmosphärischer Luft mittelst eines Aspiranten geleitet.

Der Einfluss der Luft war hier unverkennbar, denn in weniger als $1\frac{1}{2}$ Stunden hatte sich die zuckerige Flüssigkeit merklich gefärbt, die Kupferprobe wies eine nicht unbedeutende Zersetzung nach, auch erfolgte die Krystallisation des Zuckers schwieriger unter der Luftpumpe mit Hinterlassung eines stark gefärbten Sirups, als bei den Versuchen, wo die kochende Zuckerlösung der Luft nicht so ausgesetzt war, denn beim Kochen in der offenen Schale verhindert die Entwickelung der Dämpfe den Zutritt der Luft.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Einwirkung der Wärme beim Kochen von Zuckerlösungen unter denselben Umständen und in der Zeitdauer der Kochoperationen im Grossen nicht merklichen Einfluss übt, wenn die Zuckerlösung rein ist, dass der Einfluss des Sauerstoffes der Luft aber eine Veränderung des Rohrzuckers sehr befördert.

3. Verhalten von Zuckerlösungen unter dem Einflusse von Alkalien.

Dass Rohrzucker Verbindungen mit Alkalien eingeht, dass er aus diesen Verbindungen in unveränderter Form durch Säuren wieder abgeschieden werden kann, ist bekannt. Für die Zuckerfabrication ist die Verbindung mit Kalk besonders wichtig. Obgleich vielseitig nachgewiesen ist, dass der Kalk sich ähnlich den anderen Alkalien gegen Zucker verhält, so herrscht doch noch bei einem grossen Theile der Fabricanten die allgemeine Ansicht, dass grosse Kalkzusätze in dem zuckerigen Pflanzensafte den Zucker zerstören. Zur Bestätigung sowohl dieses Punctes, als auch zur Kenntniss des Verhaltens alkalischer

ackerlösung unter verschiedenen Einflüssen wurden nachfolende Versuche angestellt.

Ich bereitete mir Zuckerkalk durch Digeriren von Zuckerösung mit kaustischem Kalk im Ueberschusse bei gewöhnlicher 'emperatur. Ich erhielt so nach dem Filtriren eine mit Kalk esättigte klare wasserhelle Flüssigkeit, welche ich zu allen olgenden Versuchen benutzte.

Wurde diese Zuckerkalkauflösung mit Kohlensäure zeretzt, zum Kochen erhitzt, um die überschüssige Kohlensäure uszutreiben, und dann die Flüssigkeit durch Filtriren vom geildeten kohlensauren Kalk getrennt, so erhielt ich beim Abdampfen nter der Luftpumpe ganz reinen Zucker, welcher, aufgelöst, it der Kupferprobe keine Spur einer Zersetzung zeigte.

Einen andern Theil dieser Zuckerkalkauflösung kochte ich ährend 2 Stunden anhaltend über freiem Feuer, indem ich das erdampfende Wasser beständig ersetzte, nach welcher Zeit, it Kohlensäure zersetzt, der Zucker wie im vorigen Veruche auftrat.

Eine Portion Zuckerkalkauflösung dampfte ich in einer orcellanschale über der Lampe unter fortwährendem Kochen n. Die Temperatur stieg bis zu 120° C. Da die Masse bei esem Puncte so dick wurde, dass sie nicht mehr gerührt weren konnte, brannte die Masse zum Theil an und gab durch en Geruch die Zersetzungsproducte zu erkennen, welche Zuker mit Alkalien bei trockner Destillation liefert. Nach dem rkalten war die ganze Masse hart, so dass sie gepulvert weren konnte. Ich trennte die weissen Stücke von den gebräunn, welche Zersetzung erlitten hatten; die ersteren lösten sich hne Rückstand in Wasser auf und gaben, mit Kohlensäure ersetzt, keine Spur von unkrystallisirbarem Zucker.

Diese beiden Versuche stimmen mit den Resultaten von oubeiran überein, nach welchem der Zucker in Verbindung it Alkalien der Einwirkung der Wärme leichter widersteht s reine Zuckerlösung.

Wenn eine concentrirte Auflösung von Zuckerkalk der Luft ngere Zeit ausgesetzt wird, so kann der Zucker ebenfalls unrändert abgeschieden werden. Es zeigt sich aber hierbei eine genthümliche Erscheinung. Die Masse zieht nämlich nach id nach aus der Luft Kohlensäure an, ohne dass aber koh-

lensaurer Kalk als Niederschlag abgeschieden würde; die Masse wird endlich gallertartig durchsichtig und trocknet unter der Luftpumpe zu einer gummiähnlichen durchsichtigen Masse ein. Versucht man diese in Wasser aufzulösen, so scheiden sich grosse Mengen von kohlensaurem Kalk aus; derselbe Fall tritt ein, wenn die gallertartige feuchte Masse mit Wasser verdünnt oder erhitzt wird.

Es ist zwar bekannt, dass Zuckerlösung kohlensauren Kalk aufzulösen vermag, aber diese Mengen sind so gering, dass sie sich nicht mit den jetzt gefundenen vergleichen lassen. Wenn ich versuchte, frisch gefälltes Kalkcarbonat in concentrirter oder verdünnter Zucker- oder Zuckerkalklösung aufzulösen, so fand ich immer nur Spuren von der Flüssigkeit aufgenommen. Wenn ich in Zuckerkalklösung Kohlensäure leitete, so bildete sich augenblicklich ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk.

Warum in dem oben angeführten Falle, wenn die Aufnahme der Kohlensäure sehr langsam stattfand, kein kohlensaurer Kalk abgeschieden wird, vermag ich nicht zu erklären. Die Erscheinung ist aber interessant genug, um näher untersucht zu werden.

Concentrirte oder verdünnte Zuckerkalklösungen, welche sehr lange der Luft ausgesetzt waren, färben sich in der Regel etwas, aber sogar bei weingelber Färbung konnte ich nie zersetzten Zucker nachweisen. Die Färbung rührt ohne Zweifel von organischen Substanzen her, die, von aussen zugeführt, durch Kalkerde zersetzt wurden.

4. Einfluss neutraler Salze auf reine Zuckerlösungen.

Wurden alkalische Chlorüre, neutrale, schwefelsaure und kohlensaure Alkalien mit Zuckerlösungen in Berührung gebracht, so zeigte sich unter keinerlei Umständen eine andere Erscheinung als die, welche reine Zuckerlösungen unter den verschiedenen Einflüssen begleitet.

Die Salze stören aber die Krystallisation des Rohrzuckers, namentlich die Chlorüre. Es scheint, als ob diese wirkliche Verbindungen mit Zucker eingingen. Péligot will eine krystallisirte Verbindung von Kochsalz mit Rohrzucker erhalten haben, anderen Chemikern ist diess nicht gelungen. Mitscherlich nimmt keine Verbindung von Kochsalz mit Zucker

an. Ich habe nicht versucht, eine solche Verbindung darzustellen, sondern beschränkte mich darauf, auszumitteln, in wie weit diese Salze die Krystallisation des Zuckers beeinträchtigen.

Eine Zuckerauflösung, welcher ich 2 p.C. vom Gewicht des Zuckers Kochsalz, bei einem andern Versuche eben so viel Chlorcalcium zusetzte, konnte ich durchaus nicht zum Krystallisiren bringen. Die Masse, in Wasser aufgelöst und mit vieler Beinkohle kalt behandelt, krystallisirt wieder, sie enthält aber dann nur noch Spuren dieser Salze. Kohlensaure Alkalien verhalten sich eben so. Salpetersaure und schwefelsaure Salze krystallisiren theilweise aus einer Zuckerlösung, welcher sie in grösserer Menge zugesetzt werden; ein Theil bildet aber mit dem Zukker eine schmierige Masse. In sehr geringen Mengen zugesetzt, bis zu 2 p.C., beeinträchtigen sie zwar die Krystallisation des Zuckers, aber nicht in dem Grade wie die Chlorüre.

5. Einfluss der stickstoffhaltigen Körper auf reine Zuckerlösungen.

Nach allen jetzigen Erfahrungen ist die Anwesenheit stickstoffhaltiger Körper eine nothwendige Bedingung, um Zuckerlösungen in Gährung zu versetzen, sei es in weinige, saure oder schleimige. Kein zuckeriger Pflanzensaft ist frei von dieser Bedingung, denn alle sind im Stande, unter gewissen Umständen in Gährung zu gerathen. Diese Eigenschaft, Zucker durch sogenannte Gährung zu zersetzen, gehört, wie es scheint, nicht einem bestimmten stickstoffhaltigen Körper an, sondern man hat beobachtet, dass thierisches, wie vegetabilisches Eiweiss, Caseïn, Kleber und überhaupt die sogenannten proteïnhaltigen Substanzen alle solchen Einfluss üben können.

Es ist hier noch einer Veränderung zu erwähnen, welche der Rohrzucker durch stickstoffhaltige Körper erleidet und für den vorliegenden Zweck von Interesse sein muss. H. Rose *) hat nämlich nachgewiesen, dass bei Einwirkung von Fermenten der Rohrzucker vor Eintreten der weinigen Gährung in eine andere Zuckerart, Traubenzucker **), umgewandelt wird, dass der Rohrzucker direct nicht gährungsfähig ist. Es ist sehr wahrscheinlich, dass nicht nur der weinigen Gährung, sondern

*) Poggend. Ann. der Physik u. Chemie. Bd. LII. S. 293.
**) Nach Ventzke Fruchtzucker.

auch den anderen ähnlichen Metamorphosen des Rohrzuckers eine Umwandlung in eine andere, direct gährungsfähige Zukkerart vorangeht.

Die Bedingungen, unter welchen Gährungen überhaupt eintreten, sind eine Temperatur über dem Gefrierpuncte bis zu circa 40°R. und Zutritt der atmosphärischen Luft zu den auf einander wirkenden Körpern *).

Zutritt der atmosphärischen Luft ist nicht nur bei der weinigen, sondern auch bei der sogenannten schleimigen Gährung Bedingung. Der ausgepresste Saft des Zuckerrohres geht leicht bei Zutritt der Luft in schleimige Gährung über; bei Abschluss derselben bleibt er unverändert. Hierauf gründet sich die sogenannte Appert'sche Methode, die Pflanzensäfte zu conserviren. Péligot erhielt von Martinique Rohrsaft in völlig unverändertem Zustande, indem der frische Rohrsaft bis zum Kochen erhitzt und noch heiss in Flaschen gefüllt und versiegelt wurde. Wird dieser Saft dem Zutritte der Luft, nachdem er aus der Flasche genommen, wieder ausgesetzt, so geräth er sehr leicht in schleimige Gährung. Mit Rübensaft ist dieser Versuch noch nicht angestellt worden.

Die Bedingungen, unter welchen stickstoffhaltige Körper die geistige, Milch- oder Schleimgährung zu erzeugen vermögen, sind noch nicht festgestellt. Boutron und Frémy haben in einer sehr interessanten Arbeit **) einen wichtigen Beitrag zur nähern Kenntniss namentlich der Umstände, unter welchen die sogenannte Milchgährung eintritt, gegeben.

Diese Arbeit hatte besonderes Interesse für mich, weil die Milchgährung eine derjenigen Veränderungen ist, welche der Saft der Rüben am häufigsten zeigt.

In der Runkelrübe ist vegetabilisches Eiweiss und noch eine Reihe anderer stickstoffhaltiger Körper vorhanden; von den letzteren ist nicht nachgewiesen, ob sie zu den proteïnhaltigen Verbindungen gehören und ob sie geeignet sind, Veränderungen, wie diese, zu bewirken; dass aber Rohrsaft und Rübensaft die Eigenschaft zeigen, in Gährung zu gerathen, ist ein bekanntes Factum. Es handelt sich nur darum, zu zeigen,

---

*) Berzelius's Chemie. Bd. VIII.

**) *Ann. de chim. Juill. 1841. p. 257.*

ob unter den stickstoffhaltigen Materien dem sogenannten Eiweiss allein die Eigenschaft der Einleitung einer Metamorphose zukommt.

Betrachten wir zuerst die Erscheinungen, welche der Rübensaft zeigt. Frisch ausgepresst der Luft ausgesetzt, wird er oft sehr bald schleimig, er erleidet die sogenannte schleimige Gährung, wie die geistige. Untersucht man solchen veränderten Saft, so findet sich Milchsäure, Mannit, eine gummiartige Masse und unkrystallisirbarer Zucker vor. Man kann Rübensaft 12 Stunden und länger aufheben, ohne dass er sich wesentlich verändert, einmal aber im Zersetzungsprocess begriffen, verändert er sich schnell; die kleinste Spur eines in Gährung begriffenen Rübensaftes, einem frischen Rübensafte mitgetheilt, leitet in wenigen Stunden Veränderung ein. Rübensaft, aus welchem durch Kochen und Kalkzusatz ein grosser Theil seiner stickstoffhaltigen Substanzen entfernt ist, zeigt fast dieselben Eigenschaften wie frischer Rübensaft; er erleidet, der Luft ausgesetzt, schleimige Gährung, der Saft mag viel oder wenig freies Alkali enthalten. Wird die Alkalität des Saftes durch Säuren abgestumpft, so tritt manchmal geistige Gährung ein, aber nicht immer. Feuchtet man aber mit solchem Safte, wenn er auch alkalisch ist, gröblich gepulvertes Beinschwarz an, stampft die Masse in ein Glas ein und erhält sie in günstiger Temperatur, so tritt nach kurzer Zeit, und zwar immer nur geistige Gährung ein.

Im Kleinen versuchte ich mit Hülfe der beiden stickstoffhaltigen Substanzen, welche ich mir aus den Niederschlägen des Rübensaftes durch Kalk bereitete, diese Erscheinungen zu erzeugen und zu beobachten. Indem ich Zuckerlösungen mit der leimartigen Substanz in Berührung brachte, wurde die Flüssigkeit in der Regel nach wenigen Tagen schwach sauer und etwas schleimig. Es hatte sich Milchsäure gebildet und eine durch Weingeist fällbare gummiartige Materie; Mannit konnte ich bei diesen Versuchen nie nachweisen. Die in Wasser unlösliche Substanz, das Eiweiss der Rübe, mit Zuckerlösungen in Berührung gebracht, leitete ähnliche Veränderungen, aber erst nach längerer Zeit ein. Die Producte waren dieselben, ein Theil des früher unlöslichen Eiweisses wurde auflöslich und konnte durch Tannin gefällt werden. Wurde die Zuckerlösung

schwach alkalisch gemacht und mit diesen Substanzen in Berührung gebracht, so verschwand nach kurzer Zeit die Alkalität, und die Zersetzung wurde dieselbe wie vorher. Wenn ich die Zuckerlösung mit Zuckerkalklösung sehr stark alkalisch machte, konnte sehr lange keine Veränderung beobachtet werden, sie trat aber auch ein.

In allen diesen Fällen beobachtete ich, dass der Rohrzucker sich vorher in eine andere Zuckerart umwandelte, und zwar ehe noch irgend ein Gährungsphänomen auftrat. Diese Veränderung war sehr deutlich wahrzunehmen, wenn ich eine Zuckerlösung von 10° B., der ich von der leimartigen Substanz zusetzte, auf die schon erwähnte Art in einem mit Glasscherben gefüllten Cylinder mit der Luft in grosse Berührung brachte. Ohne die Bildung anderer Producte nachweisen zu können, schien aller Rohrzucker in wenigen Stunden umgewandelt in eine andere Zuckerart. Lange genug diesen Process fortgesetzt, wurde endlich die Flüssigkeit schleimig, aber nicht sauer. In diesem Falle scheinen die stickstoffhaltigen Körper zu wirken wie bei der Essigbildung aus Weingeist.

Säuren, namentlich Mineralsäuren, können die Gährung unter den angegebenen Umständen verhindern. Durch Erhitzen bis zum Kochen oder durch längeres Kochen verliert eine mit stickstoffhaltigen Substanzen vermischte Zuckerlösung nicht die Eigenschaft, in Gährung zu gerathen; wie ich schon angeführt habe, geht geläuterter Rübensaft sehr leicht in Gährung über. Rübensaft, welcher bis zu 25° B. abgedampft, also lange den Einwirkungen der Wärme ausgesetzt war, veränderte sich vollständig, als er längere Zeit in einer Flasche sich überlassen war. Es entwickelte sich Kohlensäure, welche den Kork der Flasche austrieb, nach 14 Tagen hörte die Gährung auf und es zeigte sich nachher bei der Untersuchung, dass sich weder Weingeist noch Säuren irgend einer Art gebildet hatten. Das Product war grösstentheils Mannit und eine gummiähnliche Masse, welche aus der wässerigen Lösung durch Weingeist gefällt werden konnte.

Wird schlechter Rohrzucker aus den Colonien in Wasser aufgelöst und bei einer günstigen Temperatur sich überlassen, so zeigt er eine ganz ähnliche Erscheinung wie eben erwähnt, nur konnte ich in diesen Flüssigkeiten keinen Mannit nachwei-

sen, ohne Zweifel weil noch zu viel anderer Zucker seine Abscheidung verhinderte.

Alle diese Erscheinungen sind die Resultate von Einflüssen stickstoffhaltiger Körper; überall, wo ähnliche Erscheinungen auftreten, sind solche Körper nachzuweisen.

Einflüsse anderer Art, als die eben erwähnten, können die stickstoffhaltigen Substanzen in höheren Temperaturen ausüben, d. h. in Berührung mit kochenden Zuckerlösungen oder nur bei Temperaturen wenig über dem Kochpuncte des Wassers.

Es ist eine bekannte Erscheinung, dass, wenn eine concentrirte Auflösung von Rohzucker und feiner Raffinade längere Zeit bei einer Temperatur von circa 110° C. erhalten wird, die erstere sich weit mehr verändert als die reine Zuckerlösung. Die Vermuthung, dass hier eine mittelbare Veränderung des Zuckers durch die in der Masse enthaltenen stickstoffhaltigen Materien bewirkt wird, liegt da nicht fern.

Noch deutlicher tritt diese Ansicht in folgendem Versuche hervor. Man nehme eine einfache Auflösung von Zucker und ein durch Klären mit Blut bereitetes Clairies desselben Zuckers und koche beide gleich lange Zeit, so wird das Clairies sehr bald gefärbt, während die blosse Zuckerauflösung farblos blieb. In jedem Clairies der Raffineure, selbst wenn der reinste Zucker dazu verwandt wurde, finden sich theils durch Tannin, theils durch dieses Reagens nicht fällbare stickstoffhaltige Körper. Es mag sein, dass bei Anwendung von ganz frischem Blute das Clairies frei von diesen Substanzen ist; es wäre diess zu versuchen, denn es ist gewiss, dass je älter, je verdorbener das Blut ist, also je mehr Eiweiss durch Fäulniss, oder wie man die Zersetzung nennen mag, verändert wird, desto mehr stickstoffhaltige Substanzen enthält das Clairies. Es ist aber auch nicht unwahrscheinlich, dass das Eiweiss des Blutes beim Process des Klärens durch die Einwirkung der Wärme zum Theil so verändert wird, dass es nicht mehr coagulirt, oder, einmal coagulirt, sich wieder löst *).

Dasselbe Resultat erhielt ich, wenn eine reine Zuckerlösung mit der schon öfter angeführten leimartigen Substanz versetzt und gekocht wurde. Die Lösung färbte sich und die

*) S. Berzelius's Lehrbuch der Chemie. Bd. VIII. S. 792.

Kupferprobe zeigte die Bildung einer andern Zuckerart an. Hierbei hat sich die stickstoffhaltige Substanz nachweisbar verändert, denn wenn das Kochen einige Zeit andauerte, so bringt Kalkwasser zwar einen Niederschlag hervor, aber nur wenig, während salpetersaures Quecksilberoxyd einen sehr reichlichen Niederschlag hervorbrachte. Vor dem Kochen war die Substanz durch Kalk vollkommen fällbar.

Die Producte, welche sich bei dieser Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanzen bilden, habe ich nicht näher untersucht. Ich möchte vermuthen, dass bei dieser Veränderung Ammoniak gebildet wird und entweicht, während die übrigen Elemente zu sauren Producten zusammentreten und auf den Zucker dieselben Veränderungen dann ausüben, wie alle sauren Körper. Die braune Färbung der Sirupe rührt grösstentheils von solchen Zersetzungsproducten her.

Das Verhalten stickstoffhaltiger Körper beim Kochen und bei höheren Temperaturen, wie in concentrirten Zuckerlösungen, ist, so viel mir bekannt, noch wenig untersucht. Nur wenige Körper, Leim und Eiweiss, hat man unter ähnlichen Einflüssen beobachtet und gefunden, dass sie sich verändern. Bei diesen Versuchen waren die Substanzen blos mit Wasser in Berührung, also die Temperatur keinenfalls bedeutend höher als 100° C. Bei höheren Temperaturen werden sie sich wohl wieder etwas anders verhalten, so wie überhaupt verschiedene solcher Körper sich mehr oder weniger leicht zersetzen, je nachdem ihre Elemente loser oder fester gruppirt sind.

Nach dem Vorhergehenden können die stickstoffhaltigen Substanzen der Rübe, und ohne Zweifel auch die des Zuckerrohres, einen verschiedenen Einfluss üben bei gewöhnlicher Temperatur überall, wo die Säfte der Luft ausgesetzt sich überlassen bleiben, und ferner bei den Kochoperationen durch die Wärme.

6. Verhalten des Rohrzuckers unter gemeinschaftlicher Zusammenwirkung der vorerwähnten Einflüsse und unter Umständen, wie sie bei der Zuckerfabrication auftreten.

Die Pflanzensäfte der Zuckerfabricanten werden bekanntlich mit Kalk versetzt, sowohl der Rohrsaft als der Rübensaft. Die Säfte werden dann alkalisch, theils durch einen Ueberschuss

an Kalkerde, theils durch kaustische Alkalien, welche sich durch Einwirkung des Kalkes auf ihre Säuren bildeten. Ich habe oben gezeigt, dass der Kalk, so wie überhaupt die Alkalien, den reinen Zucker in seiner wässrigen Auflösung nicht zersetzen, selbst unter Mitwirkung von Wärme; es fragt sich nun, welches die Wirkung der Kalkerde ist, wenn die Zuckerlösungen mit fremden organischen Substanzen gemischt sind und wenn endlich die Säfte, wie diess sehr häufig der Fall ist, vor der Behandlung mit Kalk schon eine andere oder mehrere Zuckerarten gebildet enthalten. Theilweise habe ich schon im vorigen Abschnitte das Verhalten des Rohrzuckers unter solchen Umständen abgehandelt. Ich habe nämlich gezeigt, dass die Veränderung des Rohrzuckers unter Einfluss der stickstoffhaltigen Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur durch Kalk nicht aufgehoben, sondern mitunter beschleunigt oder wenigstens befördert wird. Hier will ich den Einfluss der Wärme noch zuziehen.

Wenn frischer Rübensaft, welcher nach vorherigem Versuch durch die Kupferprobe frei von jeder andern Zuckerart als Rohrzucker befunden wurde, nach Art der Zuckerfabricanten mit Kalk in der Kochhitze behandelt wird, so ist eine Einwirkung die, dass sich Kalkverbindungen niederschlagen, deren Zusammensetzung ich vorn angegeben habe, und eine zweite, dass ein Theil der stickstoffhaltigen Körper sogleich eine Zersetzung erleidet, wovon Ammoniak ein Product ist. Untersucht man nach diesem Vorgange den klaren Saft, so findet sich keine Spur einer andern Zuckerart, der Rohrzucker hat sich nicht verändert, der klare Saft hat sich auch nicht stark gefärbt, er ist ganz hell weingelb. Wird derselbe Saft in einer offenen Schale oder in einem Kolben eine Stunde oder länger gekocht und abgedampft, so entwickelt sich fast fortwährend Ammoniak, während die Flüssigkeit sich trübt, ohne sich aber bedeutend mehr zu färben, als durch die Concentration der Flüssigkeit erklärt werden kann. Untersucht man nach dieser Zeit die Flüssigkeit mit der Kupferprobe, so findet sich auch keine Spur veränderten Zuckers vor, vorausgesetzt, dass der Saft fortwährend alkalisch blieb. Es hatten sich zugleich Niederschläge gebildet, welche aus kohlensaurem Kalk, Leucin und einem andern unlöslichen Kalksalze bestanden.

Da bei den Versuchen im Kleinen von diesen Niederschlägen nur geringe Mengen erhalten wurden, eine nähere Kenntniss der während des Abdampfprocesses von alkalischem Rübensaft gebildeten Producte aber interessant sein musste, untersuchte ich die Niederschläge, welche sich in den Abdampfpfannen der Zuckerfabrik der HHn. Schmidt & Coqui. in Westerhausen bei Magdeburg stets bilden. Ich fand dieselben zusammengesetzt aus:

Leucin,

kohlensaurem Kalk,

zwei Kalksalzen, von denen das eine durch Essigsäure, das andere durch Salzsäure zersetzt werden konnte. Die Säuren dieser Salze waren organischer Natur, ich konnte sie aber nicht bestimmen;

einer schwarzen humusähnlichen Substanz, die beim Erhitzen sich aufblähte, schmolz und nach verbranntem Horn roch;

einer Kalkseife, deren Fettsäure von dem Fettzusatz während des Abdampfens herrührte.

Ausser diesen Producten haben sich auch auflösliche Kalksalze gebildet, und in dem abgedampften Saft finden sich neben diesen noch eine Menge fremder organischer Substanzen, durch Einwirkung der Wärme und Alkali mehr oder weniger verändert.

Eine Zersetzung der stickstoffhaltigen Körper, wie ich sie vorn annahm, ist durch die in den Abdampfpfannen gebildeten Niederschläge vollkommen bewiesen, denn Leucin entsteht durch den Einfluss des Alkali's auf diese Substanzen, und bei Bildung dieses Productes muss Ammoniak entwickelt werden. Während diese Einwirkungen und Zersetzungen vor sich gehen, erleidet der Zucker keine Veränderungen, ohne Zweifel, weil alle sauren Producte, deren Bildung vorausgesetzt werden muss, im Augenblick ihrer Entstehung von dem vorhandenen Alkali, der Kalkerde, aufgenommen werden, der andere indifferente Theil der Zersetzungsproducte aber eine chemische Einwirkung auf den Zucker nicht erwarten lässt.

Zur Hervorbringung dieser Erscheinungen ist eine nothwendige Bedingung die Wärme, und zwar von einer Intensität, welche die Temperatur des kochenden Wassers übersteigen

oder doch wenigstens erreichen muss. Wenn nämlich alkalischer Rübensaft im Vacuum bei einer Temperatur von circa 70—80° C. abgedampft wurde, so bilden sich fast gar keine Niederschläge, welche auf einen ähnlichen Process, wie oben erwähnt, schliessen liessen; die blanken kupfernen Heizflächen bleiben blank, denn es haben sich keine unlöslichen Kalksalze niedergeschlagen. Das verschiedene Verhalten des alkalischen Rübensaftes in den Vacuumpfannen und den offenen Pfannen kann dem Einflusse der Luft nicht zugeschrieben werden, denn die Bildung der Dämpfe bei der Abdampfung ist so energisch, dass eine Berührung der Luft mit der Flüssigkeit gar nicht denkbar ist.

Ich sagte vorhin, dass sich bei meinen Versuchen im Kleinen keine andere Zuckerart unter solchen Einflüssen gebildet habe, dass ich überhaupt keine Zersetzung des Zuckers wahrnehmen konnte, woraus hervorgeht, dass auch hier die Alkalien, die Kalkerde, schützend für den Rohrzucker wirken. Im Grossen konnte ich diese Thatsache nicht beobachten, weil mir jetzt die Gelegenheit dazu fehlte und früher die Anwendung der Kupferprobe mir noch unbekannt war.

Anders werden die Erscheinungen, wenn, wie diess häufig der Fall ist, der Rübensaft, ehe er mit Kalk behandelt wird, sich etwas verändert hat, namentlich wenn er andere Zuckerarten, wie Frucht- oder Traubenzucker, enthält.

Diese beiden Zuckerarten zeigen nämlich gegen Alkalien ein ganz verschiedenes Verhalten als der Rohrzucker. Wässrige Auflösungen dieser Zuckerarten, mit Kalkwasser oder Kalkmilch versetzt, zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig, jedoch gehört dazu eine dauernde Einwirkung. Mit Hülfe der Wärme geht jedoch diese Veränderung sehr rasch vor sich und zwar um so energischer, je höher die Temperatur ist, welcher alkalische Lösungen dieser Zuckerarten ausgesetzt werden *). Die Producte, welche sich dabei bilden, sind noch wenig untersucht, unter anderen mehrere Säuren: Kalizuckersäure von Péligot, Glucin- und Apoglucinsäure. Die Zersetzungsproducte scheinen ähnlich denen zu sein, welche

*) S. Péligot's Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften der Zuckerarten, *Annales de Chimie, Tom. LXVII. p. 113.*

sich durch concentrirte Einwirkung von Säuren auf Rohrzukker bilden.

Eine Zuckerauflösung, welche nur Spuren von einer andern Zuckerart enthält, färbt sich beim Erhitzen mit Kalkwasser fast augenblicklich. Es ist daher in dem Kalkwasser oder in einer Zuckerkalklösung ein Reagens gegeben, in *ungefärbten* Zuckerlösungen eine andere Zuckerart nachzuweisen.

War in einer alkalischen Lösung hinlänglich Frucht- oder Traubenzucker vorhanden, so verschwindet nach kurzer Zeit die Alkalität vollständig, es ist durch Kohlensäure keine Kalkerde mehr zu fällen.

Wenn ich die Lösung eines Gemisches von Trauben- und Fruchtzucker mit einer concentrirten Zuckerkalkauflösung versetzte und eine Flüssigkeit von circa 20° B. davon erhielt, so konnte nach zweistündigem Kochen keine Spur der beiden fremden Zuckerarten nachgewiesen werden, sie hatten sich vollständig zersetzt. Der Rohrzucker des Zuckerkalkes war bei diesem Vorgange unverändert geblieben, vorausgesetzt, dass noch freies Alkali vorhanden war. Die Flüssigkeit hatte sich dabei tief dunkelbraun gefärbt und es haben sich Niederschläge gebildet. Ist nur wenig Alkali vorhanden, so ist auch die Wirkung nicht so intensiv.

Ich komme nun wieder auf den Rübensaft zurück, indem ich annehme, dass neben Rohrzucker noch andere Zuckerarten vor der Behandlung mit Kalk vorhanden sind.

In diesem Falle zeigt sich gleich eine andere Erscheinung als in gutem, blos Rohrzucker enthaltendem Safte; der klare Saft wird gefärbt, er wird, je nach dem Zustande des Saftes, gelb, intensiv gelb und röthlich-gelb. Die Kalkerde und übrigen freien Alkalien haben sogleich ihre Wirkung auf die anderen Zuckerarten geäussert, gerade so wie in einer ungefärbten, aber durch Einwirkung von stickstoffhaltigen Substanzen unter Einfluss der Luft bei gewöhnlicher Temperatur veränderten Rohrzuckerlösung. War eine grosse Menge einer andern Zuckerart vorhanden, so dauert die Einwirkung der Alkalien beim Process des Abdampfens noch fort und so lange, als noch freies Alkali und durch diese Körper zersetzbare Zukkerarten sich vorfinden.

Daher kommt es auch, dass schlechter Saft, wenn er auch sehr alkalisch war, seine Alkalität beim Abdampfen gänzlich verliert. Diese Erscheinung kommt freilich nicht allein und ausschliesslich auf Rechnung der fremden Zuckerarten, sondern daran haben auch die grösseren Mengen stickstoffhaltiger, weder durch Kochen noch durch Kalk abscheidbarer Materien Antheil, welche schlechter, d. h. veränderter Rübensaft stets in grösserer Menge enthält als unveränderter Saft, und auch die einen Theil des vorhandenen Alkali's bei ihrem Zersetzungsprocess consumiren.

Stark alkalischer Rübensaft wird nach längerem Abdampfen daher auch keine andere Zuckerart durch die Kupferprobe nachweisen lassen, weil diese zerstört wurde durch Einwirkung der Alkalien.

Wenn ich oben sagte, dass in unverändertem alkalischem Rübensafte während des Abdampfens über freiem Feuer kein Rohrzucker verändert wird, so ist mir die Kupferprobe nicht allein Beweis dafür gewesen, denn sie kann in diesem Falle täuschen, weil, wird auch eine andere Zuckerart beim Kochen des alkalischen Saftes gebildet, sie sogleich durch Einwirkung der Alkalien zerstört wird. Hätte sich aber wirklich im obigen Falle Rohrzucker verändert, so hätte sich eine solche Veränderung in einer starken Färbung der Flüssigkeit zu erkennen geben müssen.

Es geht endlich aus dieser Betrachtung hervor, dass bei Rübensaft und ohne Zweifel auch bei Rohrsaft, welche vor der Behandlung mit Kalk keine anderen Zuckerarten als Rohrzucker enthalten, während der Operationen des Abdampfens, selbst über freiem Feuer und bei einer Temperatur sogar über der des kochenden Wassers, kein Rohrzucker zersetzt wird, vorausgesetzt, dass die Flüssigkeit immer alkalisch war und dass die färbenden Bestandtheile des abgedampften Saftes von den auflöslichen Zersetzungsproducten der stickstoffhaltigen Materien herrühren. Hat der Rübensaft aber vor der Behandlung mit Kalk andere Zuckerarten enthalten, so wird der abgedampfte Saft neben den vorigen Producten noch die Zersetzungsproducte dieser durch den Einfluss der Alkalien in sich aufnehmen, ohne dass aber auch in diesem Falle Rohrzucker verän-

dert würde. Diese Producte sind grösstentheils auflöslich im Zuckersaft und sehr färbender Natur.

Das Resultat dieser Untersuchungen bezeichnet uns verschiedene Einflüsse, unter welchen eine Veränderung des Rohrzuckers während der Fabrication vor sich gehen kann, oder welche eine Minderausbeute an Rohrzucker veranlassen.

Zur leichtern Uebersicht fasse ich diesen Theil meiner Arbeit in folgenden Sätzen zusammen:

1. Eine reine Zuckerlösung verändert sich durch Einfluss der atmosphärischen Luft, und zwar um so leichter, je mehr Berührungsflächen derselben dargeboten werden, bei gewöhnlicher Temperatur. Dieser Process wird merklich gesteigert, wenn die Zuckerlösung stickstoffhaltige Körper von der Art enthält, wie sie in den Zuckersäften der Rübe und des Zuckerrohres vorkommen. Die Veränderung besteht in der Bildung einer neuen Zuckerart, ohne Zweifel Fruchtzucker. Bei Anwesenheit stickstoffhaltiger Körper tritt eine secundäre Veränderung ein in der sogenannten schleimigen Gährung, unter gewissen Umständen kann aber auch weinige und Milchgährung das secundäre Product sein.

2. Eine reine Zuckerlösung zersetzt sich beim Kochen während einer Zeit, welche den Kochoperationen im Grossen gleichkommt, unmerklich, dagegen verändert sich der Zucker unter gleichen Umständen bemerkbar, wenn die Zuckerlösung stickstoffhaltige Substanzen enthält.

3. Die Alkalien (Kalkerde) verändern den Zucker in seiner wässrigen Auflösung nicht, selbst in Temperaturen bis zu 120°. Sie schützen den Zucker vor der Einwirkung der Zersetzungsproducte der stickstoffhaltigen Substanzen in höheren Temperaturen. Unter gewissen Umständen können Alkalien eine Veränderung des Zuckers befördern, und zwar bei Vorhandensein stickstoffhaltiger Körper in Temperaturen, welche den Gährungsprocessen günstig sind.

4. Die stickstoffhaltigen Körper, welche die Rübe enthält, sind geeignet, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als in der Kochhitze den Rohrzucker zu verändern; im erstern Falle treten nach Umständen dieselben Veränderungen ein, wie schon bei 1. angegeben, im zweiten bilden sich durch die Zer-

setzungsproducte dieser Körper neue Zuckerarten, ohne Zweifel Frucht- und Traubenzucker.

5. Die meisten Salze, besonders aber die Chlorüre der Alkalien und alkalischen Erden, beeinträchtigen die Krystallisation des Rohrzuckers, ohne einen zersetzenden oder verändernden Einfluss auf ihn auszuüben. Die Einwirkung scheint eine rein mechanische zu sein, denn auf eine ähnliche Art wirken die unkrystallisirbaren Zuckerarten.

6. Die Einwirkung saurer Körper jedwelcher Art, in Rohrzuckerlösungen Traubenzucker und Fruchtzucker je nach Umständen in verschiedenen Verhältnissen zu bilden, habe ich nicht näher betrachtet, da dieser Einfluss wohl der am genauesten beobachtete ist.

III. *Anwendung.*

Wir haben gesehen, dass mannigfache Einflüsse auf den Rohrzucker während seiner Fabrication einwirken können, die Versuche im Kleinen gestatten aber nicht allein zu zeigen, welchen Einflüssen der grössere Theil der Veränderungen zuzuschreiben ist, welche der Fabricant zu seinem grossen Leidwesen in den sogenannten Melassen wahrnimmt.

Seitdem man mit Bestimmtheit weiss, dass in dem Zuckerrohr sowohl als in der Runkelrübe keine andere Zuckerart als Rohrzucker vorhanden ist, kann die Bildung der Melassen nur Zerlegungen zugeschrieben werden, welche der Zucker während seiner Darstellung erleidet. Zwar bestehen die Melassen der Zuckerfabricanten nicht allein aus verändertem Rohrzucker, aber doch zum grossen Theil. Sie enthalten ausser Salzen, färbenden und anderen, nicht näher charakterisirten Substanzen noch grosse Mengen Rohrzucker.

Wenn es auch im Grossen unausführbar ist, mehr krystallisirbaren Zucker daraus zu erhalten, so kann man doch, namentlich bei den Melassen der Rübenzuckerfabricanten, durch Anwendung sehr vieler Kohle und Weingeist noch beträchtliche Mengen Rohrzucker krystallisirt gewinnen, ohne dass es aber gelänge, allen Zucker daraus zu ziehen. Soubeiran hat mit Hülfe eines Polarisationsapparates verschiedene Melassen untersucht und ihren Gehalt an Rohrzucker bis zu 50 p. C. be-

rechnet *). Ventzke hat noch grössere Mengen gefunden, bis zu 60 p. C. Es kann daher die ganze Menge Melasse, welche in der Praxis erhalten wird, nicht als das Product von Zersetzungen angesehen werden, denn, wie ich gezeigt, haben kleine Mengen Salze die Eigenschaft, das Auftreten des Rohrzuckers in Krystallen gänzlich zu verhindern und mit ihm eine Art Melasse zu bilden. Denselben Einfluss üben die unkrystallisirbaren Zuckerarten, wie mich mehrere Versuche überzeugt haben.

Die Melasse der Zuckerfabricanten mag nun noch viel oder wenig Rohrzucker enthalten, das Factum ist da, dass auf gewöhnlichem Wege derselbe nicht in krystallisirtem Zustande aus den Melassen gewonnen werden kann, und da wir wissen, dass fremde Zuckerarten, die Zersetzungsproducte des Rohrzuckers, diesen unkrystallisirbar machen, so bleibt die Frage gleich wichtig, welchen Einflüssen vorzugsweise die Zerlegungen des Rohrzuckers während seiner Darstellung zuzuschreiben sind.

Ich habe gezeigt, dass der Rohrzucker eines alkalischen Rübensaftes, welcher unter beständigem Kochen über freiem Feuer abgedampft wurde, sich nicht veränderte, eben so wenig als beim sogenannten Läutern. Bei diesen beiden Operationen hat also der Einfluss der Wärme nichts zur Bildung einer neuen Zuckerart beitragen können. Geht man nun von der Voraussetzung aus, dass die Wärme einer der schädlichsten Einflüsse während der Fabrication ist, so müsste diese beim Einkochen erst thätig sein und den Rohrzucker zerlegen.

Ich habe gezeigt, dass Zuckerlösungen in Temperaturen über dem Kochpuncte des kochenden Wassers bei Anwesenheit stickstoffhaltiger Körper mittelbar verändert werden können. Dieser Fall tritt beim Einkochen ein, wo der Zucker eines Schutzmittels, des Kalkes, oder überhaupt eines freien Alkali's entbehren muss. In den besser eingerichteten Fabriken, sowohl zur Darstellung des Rübenzuckers als zum Raffiniren, wendet man aber Vacuumpfannen Behufs des Einkochens an, in welchen die Temperatur der kochenden Zuckerlösung die Temperatur des kochenden Wassers nie erreicht; hier muss der Ein-

---

*) Nach Abzug des Wassers, welches die Melasse enthält.

flusse der Wärme bedeutend modificirt werden. Soubeiran hat auch nachgewiesen, dass beim Einkochen im Vacuum die Zuckersäfte sich nicht merklich verändern, indem er gefunden, dass vor wie nach dem Kochen die wässrige Auflösung dieselbe Polarisationsfähigkeit zeigte.

Beim Einkochen bei niedrigen Temperaturen, wie im Vacuum, verändert sich der Zucker demnach auch nicht unter Einfluss der Wärme.

Ob beim Einkochen unter gewöhnlichem Luftdruck mittelst Dampfheizung oder freiem Feuer eine bedeutende Menge Zuckers zerlegt wird, will ich dahingestellt sein lassen. Es hat sich jedoch im Grossen herausgestellt, dass die Differenzen sowohl in Qualität als Quantität sehr unbedeutend sind zwischen Fabriken, welche alle ihre Kochoperationen im Vacuum, und solchen, welche sie auf offenem Feuer vorsichtig vornehmen.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die grosse Aufmerksamkeit, welche man den Kochapparaten geschenkt hat, besonders von der Ansicht ausgegangen ist, dass die Erzeugung von Melasse vorzugsweise dem Einflusse hoher Temperaturen zugerechnet wurde.

Ich glaube, anderen Einflüssen die Zersetzung zuschreiben zu müssen.

Nach Allem, was wir über die Zuckerfabrication in den Tropenländern wissen, zeigt der Saft des Zuckerrohres die Eigenschaft, ausserordentlich leicht in Gährung überzugehen, begünstigt durch die hohe Temperatur der Luft, so dass anzunehmen ist, dass ein grosser Theil des ursprünglichen Rohrzuckers schon verändert ist, ehe nur der Saft irgend einer andern Operation unterworfen wird. Das Auftreten von Gährungsphänomenen ist zu einer Veränderung des Rohrzuckers durchaus nicht nöthig, denn das Eintreten der Gährungserscheinungen setzt immer eine vorhergehende Verwandlung des Rohrzuckers in eine andere Zuckerart, Frucht- oder Traubenzucker, voraus.

Die schlechten Rohzucker der Colonien erleiden auf ihrem langen Transport ebenfalls noch Veränderungen, und zwar solche, die zu den Gährungsprocessen zu rechnen sind; mitunter sind die Rohzucker sauer, wahrscheinlich von Milch-

säure, mitunter bilden sich schleimige oder gummiähnliche Producte, immer aber verändert sich Rohrzucker.

Kommt endlich der Rohzucker in unseren Raffinerien an, wird er mit der grössten Vorsicht behandelt und im Vacuum verkocht, so dass sich durchaus kein Rohrzucke zersetzen kann, so ist ein Theil des Zuckers als Mutterlaugen (Sirupe) wieder in einer Veränderung begriffen, sobald die Sirupe auf den Böden der Raffinerien lange stehen bleiben.

Wer je Gelegenheit gehabt hat, die Wirkung gewisser stickstoffhaltiger Körper auf Zuckerlösungen, concentrirte und verdünnte, näher zu beobachten, muss zugestehen, dass die Umstände, unter denen die Colonisten ihren Zucker fabriciren und versenden, auf die Wirkung dieser Körper, als den Haupteinfluss der Veränderung von krystallisirbarem Zucker, hinweisen.

Der Saft unsers vaterländischen Zuckermaterials, der Runkelrübe, würde bei den hohen Temperaturen der tropischen Himmelsstriche ohne Zweifel sich noch weit schneller und energischer verändern als der Saft des Rohres, weil im Rübensaft eine ungleich grössere Menge von Gährung bedingenden Substanzen sich finden, unsere Fabricationszeit fällt aber glücklicherweise in den Winter. Dessenungeachtet kann man wahrnehmen, dass sich auch der Rübensaft verändert, sowie er die Zellen der Rübe verlässt, und zwar um so leichter, je höher die Temperatur der Rüben in den Gruben, wo sie aufbewahrt wurden, und je höher die Temperatur der Luft ist. In guten Fabriken wird man es nicht so weit kommen lassen, dass sichtbare Veränderungen vor sich gehen, dass der Saft vielleicht sauer und schleimig wird, aber verändert hat er sich auch ohne diese Zeichen oft. Die Veränderungen stehen mit dem Zustande der Rüben immer im Zusammenhang. Im Herbste, wenn die Rüben gleich nach der Ernte verarbeitet werden, übt die Temperatur der äussern Luft keinen merklichen Einfluss, im Januar und Februar aber schon zeigt sich eine fast in allen Fabriken gewöhnliche Erscheinung, dass mit Eintreten von Thauwetter, also höheren Temperaturen, schlechtere und weniger Producte gewonnen werden; sobald wieder kalte frische Witterung eintritt, werden mit denselben Rüben mehr und bessere Zucker gewonnen.

In gekeimten Rüben ist eben so wenig eine fremde Zuckerart

nachzuweisen als in frischen, ungekeimten, aber eine Veränderung der stickstoffhaltigen Körper, und diese bedingen im Frühjahr die leichtere Veränderung des Rübensaftes, schon bei Temperaturen wenige Grade über dem Gefrierpuncte.

Wie ich gezeigt habe, sind wir nicht im Stande, durch Kalkerde die ganze Menge der stickstoffhaltigen Materien aus dem Safte abzuscheiden, es bleiben noch beträchtliche Mengen davon zurück, und um so mehr, je veränderter die Rüben waren; ferner wissen wir, dass auch alkalischer geläuterter Rübensaft unter dem Einflusse der Luft und günstigen Umständen sich verändern und sogar durch einen Gährungsprocess vollständig zersetzen kann.

Ueberall wo der geläuterte oder abgedampfte Rübensaft der Luft bei lauen Temperaturen grosse Berührungsflächen bietet, überall wo er längere Zeit stehen bleibt, treten für Veränderung günstige Momente ein. Die Veränderungen hören noch nicht auf, selbst wenn die Zuckermasse schon in den Formen ist, denn die ersten Mutterlaugen (Sirupe), welche grösstentheils aus Rohrzucker bestehen, sind, sich längere Zeit auf den Böden selbst überlassen, in fortwährender, wenn auch langsamer Veränderung begriffen. Je verdünnter die Sirupe, desto rascher der Umlauf der Veränderungen.

Wir sehen fast in jedem Zeitmomente der Fabrication die Bedingungen für Veränderungen gegeben, wie ich sie unter dem Einflusse der stickstoffhaltigen Materien beschrieben habe. Ich glaube die Ansicht verantworten zu können, dass *die wirklichen Zersetzungen* des Rohrzuckers nur allein unter dem Einflusse dieser Körper stattfinden, vorausgesetzt, dass die Operationen, wo nicht alkalische Säfte verkocht werden, im Vacuum vorgenommen werden, dass da, wo alle Kochoperationen auf freiem Feuer vorsichtig geschehen, nur der kleinste Theil der Veränderungen auf Rechnung höherer Temperaturen kommt.

Noch dürfte sich hier eine Betrachtung anschliessen, in wiefern die bisherigen Verfahrungsarten, den Zucker darzustellen, Manipulationen und Apparate dem Zweck entsprechen.

Die Gewinnung des Zuckersaftes aus den Runkelrüben geschieht auf zweierlei Art: durch Auspressen und durch Ma-

ceriren der frischen Rüben, oder durch Auslaugung der getrockneten Rübensubstanz.

Die jetzigen besseren mechanischen Vorrichtungen zum Auspressen des Rübensaftes verrichten diese Operation so rasch, dass eine Veränderung desselben fast unglaublich scheint; das Schwarzwerden des Saftes zeigt aber, dass in der That eine solche erfolgen kann. Diese Veränderung hat zwar nach allen Erfahrungen keinen üblen Einfluss, sie wird im Gegentheile als ein Zeichen der guten Beschaffenheit des Saftes betrachtet, sie beweist aber auch, wie rasch solche Veränderungen vor sich gehen können. In den meisten Fabriken kommt es aber vor, dass einzelne Saftmengen mehrere Stunden in Reservoiren sich überlassen bleiben, oder es findet keine scharfe Trennung der Saftmengen statt, welche in verschiedenen Abschnitten gewonnen werden, weil hierfür keine Vorsorge bei der Anlage getroffen wurde. An den Wänden der Pressen, der Reservoire und überhaupt der angewandten Geräthschaften bleiben dünne Schichten der Luft längere Zeit ausgesetzt, verändern sich, und während sie sich mit frischem Safte wieder vermischen, leiten sie in grossen Mengen Saft Veränderung ein. Die Horden und Tücher der Pressen bilden in noch weit höherem Grade einen Gährungsherd. Eine Vermeidung aller dieser Uebelstände ist eine Hauptbedingung für das Gelingen.

Die Anhänger der Macerationsmethoden führen als einen Hauptvorzug ihres Verfahrens an, dass durch das Kochen der Rübenschnitte oder überhaupt der frischen Rübenmasse das Eiweiss der Rübe coagulire, wodurch die Gährungsfähigkeit des Saftes, welche bei der Pressmethode die Resultate verderbe, gehoben sei. Diess ist jedoch ein grosser Irrthum, den alle diejenigen, welche sich je einmal mit der Zuckergewinnung nach dieser Methode befasst haben, einzusehen gelernt haben werden.

Durch das Kochen der Rüben wird nur ein Theil der stickstoffhaltigen Substanz gefällt, Kalk äussert seine Wirkung auch nur auf einen Theil, indem er unlösliche Verbindungen bildet, ein grosser Theil und gerade der Theil, welcher die Veränderungen am leichtesten einleitet, ist gelöst im Safte. Zwar hat die Einwirkung der Wärme den Einfluss dieser Substanz sehr modificirt, ja auf eine längere Zeit aufgehoben, sie erlangen

jedoch diese Eigenschaft in günstiger Temperatur und in Berührung mit der Luft in kurzer Zeit wieder.

Die Rüben brauchen in den Maceratoren, welche für die besten gehalten werden, doch wenigstens 6 Stunden, bis sie ausgelaugt werden, eine jedesmalige scharfe Trennung der Saftmengen ist im Grossen schwer zu bewerkstelligen, weshalb einzelne Safttheile häufig noch längere Zeit unter den der Gährung günstigsten Umständen verweilen, sich verändern und endlich die ganze Macerationsbatterie in ihren Zersetzungsprocess hineinziehen. An diesem Umstande scheiterten bisher alle Macerationsmethoden.

Durch Zusatz von Kalk während der Macerationsarbeit wird eine Zesetzung nicht verhindert, sie kann befördert werden. Sehr grosse Kalkmengen können sie aufhalten, aber nicht unbedingt.

Ich habe lebhafte Gährungen bei sehr alkalischem Saft in den Macerationsgefässen beobachtet, es entwickelten sich Gasblasen von Kohlensäure (?), und Milchsäure ward gebildet.

So lange die Operation des Macerirens nicht auf eine sehr kurze Zeitdauer beschränkt werden kann, lässt sich von dieser Methode wenig Erspriessliches hoffen.

Zur Abscheidung der im Rübensafte enthaltenen fremden Substanzen wird jetzt nur ausschliesslich Kalk angewandt; wie ich gezeigt, übt dieser Körper durchaus keine nachtheilige Wirkung, er ist aber unzureichend, denn er lässt eine Menge Substanzen, deren Entfernung wünschenswerth wäre, aufgelöst. Er wirkt blos unter gewissen Umständen nachtheilig auf die Fabrication; diess ist der Fall, wenn der Rübensaft, ehe er mit Kalk behandelt wird oder vor dem Abdampfen, fremde Zuckerarten enthält, denn diese werden durch die Alkalien zersetzt und vermehren noch die Menge der bereits vorhandenen fremden Materien mit zum Theil sehr färbenden. Wenn also in dem einen Falle grosse Kalkzusätze nur in sofern nachtheilig wirken, als die Kalkerde vor dem Einkochen entfernt werden muss, wozu entweder Säuren, welche man ungern anwendet, oder Beinkohle, welche kostspielig ist, erfordert werden, so wirken grosse Kalkzusätze im zweiten Falle noch in sofern nachtheilig, als die im Safte enthaltenen fremden Zuckerarten zersetzt werden und mit ihren Zersetzungsproducten

die Rohzucker färben und die Melassen verschlechtern. In solchem Falle wird man gut thun, namentlich beim Abdampfen, den Saft so wenig als möglich alkalisch zu halten, während des Abdampfens aber nach und nach nur so viel Kalk zuzusetzen, dass der Saft alkalisch bleibt.

Ich habe gezeigt, dass der Rohrzucker im alkalischen Safte beim Abdampfen unter gewöhnlichem Luftdruck nicht verändert wird, dass blos die stickstoffhaltigen Substanzen, aber ohne nachtheilige Wirkung für den Zucker, durch gemeinschaftliche Einwirkung von Wärme und Alkalien zerlegt werden, theils auflösliche, theils unauflösliche Verbindungen bildend.

Aus diesem Grunde scheint mir die Abdampfung alkalischen Saftes im Vacuum zwecklos. Nach meinen Erfahrungen im Grossen lieferte von einem und demselben Safte, im Vacuum und in offener Dampfpfanne bis zu 25° B. abgedampft, der letztere bessere Producte, und zwar war diese Erscheinung am auffallendsten, je schlechter die Rüben waren, deren Saft abgedampft wurde.

Mit Hülfe meiner Versuche und Beobachtungen im Kleinen glaube ich hierfür Gründe angeben zu können.

Wird geläuterter Rübensaft in der Vacuumpfanne bei einer Temperatur von 70—80° C. abgedampft, so bilden sich kaum merkliche Niederschläge, in feinen suspendirten Flöckchen bestehend, offenbar weil die Temperatur zu niedrig war, dass die fremden organischen Substanzen sich zerlegen konnten. Der Saft mag so alkalisch sein, wie er will, er mag so viele fremde organische Substanzen enthalten, wie er will, es bilden sich bei dieser Temperatur keine bemerkenswerthe Ausscheidungen. Nach dem Abdampfen enthält also solcher Saft noch alle die fremden Substanzen aufgelöst, von welchen ein grosser Theil beim Abdampfen in höheren Temperaturen abgeschieden wird. Offenbar ist also der in offenen Pfannen abgedampfte Saft reiner als der im Vacuum abgedampfte, und da weder in dem einen noch in dem andern Falle eine fremde Zuckerart gebildet oder Rohrzucker zerlegt wird, so muss der erstere bessere Producte liefern.

Hierdurch lässt sich auch erklären, warum bei schlechterem Rübensaft die Vortheile des Abdampfens im Vacuum noch weniger hervortreten, denn solcher Saft enthält in der Regel

eine grössere Menge fremder Substanzen in Auflösung, welche isolirt klebrige und schleimige Materien bilden und der Krystallisation des Zuckers sehr nachtheilig werden müssen. Durch Einwirkung von Wärme und Alkalien werden diese Materien beim Kochen unter gewöhnlichem Luftdruck verändert und verlieren ihre klebrige und damit auch einkleisternde Eigenschaft, diejenigen Zersetzungsproducte gar nicht zu erwähnen, welche als unauflöslich nicht mehr in der Zuckerlösung enthalten sind. Die Vortheile, welche man sich dadurch versprach, wenn alle Kochoperationen im luftverdünnten Raume vorgenommen werden, sind demnach sehr illusorisch.

Diejenigen Abdampfsysteme, bei welchen Rübensaft über erwärmte Flächen träufelt und durch viele Berührung mit der atmosphärischen Luft sein Wasser durch Abdunstung verliert, sind gänzlich zu verwerfen. Die Temperaturen bei diesen Abdampfsystemen sind in der Regel zu niedrig, um den katalytischen Einfluss der stickstoffhaltigen Substanzen (wenn ich mich dieses Ausdruckes bedienen darf) auf den Zucker auszuschliessen und den Zucker nicht zu verändern, selbst bei alkalischem Safte.

Man hat auch Abdampfsysteme angewandt, bei welchen heisse Luft durch die abzudampfenden Säfte getrieben und auf diese Art die Verdampfung des Wassers bewerkstelligt wird. Die ökonomischen Vortheile werden einen Fabricanten nicht leicht bestimmen können, ein solches Verfahren anzunehmen. Es werden zwar alkalische Zuckerlösungen auch hier nicht leicht verändert werden, vorausgesetzt, dass die Temperatur der abdampfenden Flüssigkeit dem Kochpuncte des Wassers sich nähert.

Einer allgemeinen Ansicht zuwider habe ich auch im Grossen stets die Beobachtung gemacht, dass, wird das Abdampfen bei niedrigen Temperaturen unter 100° C. vorgenommen, schmierigere Producte erhalten werden als bei anderen Abdampfsystemen.

Ich muss hier, um Missverständnissen vorzubeugen, erwähnen, dass ich hier die Fälle annehme, wie sie gewöhnlich in der Fabrication vorkommen. Da, wo man ganz vortreffliche Rüben, welche sehr reinen Saft haben, verarbeitet, wird man bei verschiedenen Abdampfsystemen, wenn sie nicht

geradezu widersinnig construirt sind und die ganze Arbeit sonst richtig geleitet wird, in den Producten weniger Unterschied finden, als wenn mit Rüben gearbeitet wird, deren Saft wegen seiner vielen fremden Bestandtheile schwieriger zu bearbeiten ist.

Da der Zuckersaft, wenn er zur Krystallisation eingedickt werden soll, nur so wenig als möglich fremde Körper enthalten darf, weil sie alle mehr oder weniger das Anschiessen der Zuckerkrystalle verhindern, so muss auch der Ueberschuss an Kalk, welchen in der Regel nach der Abdampfung der Saft enthält, entfernt werden. Die Anwendung von Schwefelsäure erfordert für diesen Zweck sehr viel Vorsicht, und ausserdem lösen sich in der Flüssigkeit nicht unbedeutende Mengen Gips; die thierische Kohle ist für diesen Zweck ein zu kostspieliges Mittel. Man hat daher in neuerer Zeit Kohlensäure, welche durch Verbrennung von Kohlen gewonnen wird, vorgeschlagen und angewandt. So viel mir bekannt ist, wurde schon vor der Abdampfung der Kalk aus den Zuckersäften gefällt, weshalb der Saft nur wenig alkalisch *) zur Abdampfung kam. Da aber nach Allem, was ich über diesen Gegenstand schon sagte, eine Alkalität des Saftes von Nutzen ist, so scheint die Anwendung der Kohlensäure erst vortheilhaft nach der Abdampfung, wenn überhaupt die Kohlensäure in ökonomischer Beziehung Anwendung gestattet.

Die thierische Kohle zum Entfärben oder überhaupt zur Entfernung fremder Substanzen, organischer und unorganischer, ist bis jetzt das einzige im Grossen mit Vortheil anwendbare Mittel; sie würde ihren Zweck vollkommen erfüllen, wenn nicht der hohe Preis ihrer Anwendung eine bestimmte Grenze setzte. Es ist kaum denkbar, dass auf eine andere Weise, als mit einer absorbirenden Wirkung, ähnlich der der Kohle, so viele verschiedene fremde Körper ohne Nachtheil für den Zucker aus dem Saft entfernt werden können.

Ein billiges, sich leicht zu verschaffendes Surrogat für die jetzt gebräuchliche thierische Kohle würde der Rübenzuckerfabrication einen ganz neuen Schwung geben; gelänge es auf

---

*) Diese Alkalität rührte dann von kohlensauren Alkalien her, von den Salzen der Rübe.

eine einfache, wohlfeile Weise, die Salze und organischen Substanzen zu entfernen, deren die Rübe so viel enthält, welche die Fabrication erschweren und zum grossen Theil das geringe Ausbringen an Rohrzucker im krystallisirten Zustande bedingen, so würde unsere inländische Fabrication ein bedeutendes Uebergewicht über die Zuckerfabrication in den Tropen gewinnen.

Da der zum Einkochen für die Krystallisation bestimmte Saft in den wenigsten Fällen alkalisch sein kann, so können die höheren Temperaturen auch auf die Zuckerlösungen mehr einwirken als bei den Operationen, welche dem Einkochen vorangehen, und dann erscheint die Anwendung von Vacuumpfannen gerechtfertigt.

II.

Zimmtschwefelsäure und deren Verbindungen.

Von

Dr. C. HERZOG.

Schon vor einigen Jahren erwähnte ich in meiner Abhandlung *über Zimmtsäure etc. (Archiv der Pharm. Bd. XX. S. 164)* dieses Körpers, ohne jedoch die Zusammensetzung und Eigenschaften, so wie auch eine genauere Vorschrift zur Bereitung desselben anzugeben. Mit der Fortsetzung meiner Versuche beschäftigt, erlaube ich mir, die gemachten Erfahrungen mitzutheilen.

Giesst man concentrirte Schwefelsäure auf Zimmtsäure, ohne einen grossen Ueberschuss der erstern anzuwenden, so scheidet sich, wenn man unmittelbar darauf Wasser zusetzt, ein Theil Zimmtsäure wieder aus; nimmt man aber auf 1 Theil Zimmtsäure 8—12 Th. Nordhäuser Schwefelsäure von 1,92—1,87 sp. Gew., so setzt sich nach vollendeter Auflösung beim Zusatze von Wasser entweder gar nichts, oder nur Spuren eines bräunlichen Pulvers ab. Die Auflösung erfolgt unter schwacher Wärmeentwickelung ohne Auftreten von schwefliger Säure.

Nach dem Verdünnen mit Wasser digerirt man die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt so lange, bis eine abfiltrirte Probe nicht mehr durch Chlorbaryum gefällt wird. Um die

Zimmtschwefelsäure abzuscheiden, versetzt man das Filtrat vorsichtig mit Schwefelsäure, bis keine Trübung mehr entsteht; da es aber auf diese Weise nicht leicht ist, einen kleinen Ueberschuss entweder von der Säure oder dem Barytsalze zu vermeiden, so ist es zweckmässiger, letzteres mit basisch-essigsaurem Bleioxyd zu zersetzen und den Niederschlag, in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoffgas zu behandeln.

Die vom Schwefelblei abfiltrirte farblose Flüssigkeit wird anfangs im Wasserbade und zuletzt unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunstet. Die Säure krystallisirt nicht aus der wässrigen Lösung und hinterlässt in der Schale einen amorphen, schwach gelblich gefärbten Rückstand.

Die auf diese Weise erhaltene Zimmtschwefelsäure verliert bei 100° nichts mehr an ihrem Gewicht; sie zieht an der Luft ein wenig Feuchtigkeit an, löst sich in Wasser und Alkohol leicht auf, die Auflösung reagirt sauer und schmeckt schwach säuerlich. Aus der alkoholischen Flüssigkeit krystallisirt sie beim freiwilligen Verdunsten in ziemlich langen Prismen des zwei- und eingliedrigen Systems; die Krystalle enthalten Wasser, ziehen Feuchtigkeit an, ohne zu zerfliessen, verlieren aber sowohl unter der Luftpumpe, als auch bei 25° an der Luft nicht allein alle Feuchtigkeit, sondern auch ihr gebundenes Wasser, indem sie weiss werden. — Nach einer approximativen Bestimmung enthalten dieselben 6 Atome Krystallwasser. — In einer Glasröhre erhitzt, schmilzt die bei 100° getrocknete Säure, giebt dann Wasser ab, ohne sich zu verflüchtigen, und verkohlt unter Verbreitung aromatisch riechender Dämpfe. Im Platinlöffel verbrennt die Kohle zwar schwer, aber vollständig.

0,538 Gr. der aus der wässrigen Lösung erhaltenen, bei 100° getrockneten Säure wurden mit Kupferoxyd verbrannt, mit der Vorsicht, dass zwischen dem Chlorcalciumrohre und dem Kaliapparat ein Röhrchen mit Bleihyperoxyd eingeschoben war, um etwa sich entwickelnde schweflige Säure zu absorbiren. Die Analyse gab 0,925 Kohlensäure und 0,186 Wasser; daraus berechnet sich 47,54 Kohlenstoff und 3,83 Wasserstoff.

0,432 Gr. der aus der alkoholischen Lösung krystallisirten und bei 100° getrockneten Säure, auf dieselbe Weise behandelt, nur dass ich noch einen Kupferpfropfen vorn in die

Röhre schob, um den Schwefel, der schon bei dem frühern Versuche grösstentheils mit dem Kupfer des Oxyds verbunden zurückgeblieben war, vollständig zu binden, gaben 0,744 Kohlensäure und 3,702 Wasser. Diess giebt in Procenten 47,619 Kohlenstoff und 3,702 Wasserstoff.

0,45 Gr., bei 100° getrocknet, mit kohlensaurem Kali und Salpeter geglüht, gaben nach dem Auflösen, Ansäuern mit etwas Salpetersäure und Fällen mit Chlorbaryum 0,454 schwefelsauren Baryt, welcher 34,67 Schwefelsäure entspricht.

Hiernach besteht das Zimmtschwefelsäurehydrat also aus:

		Ber.	Gef.	
18 Kohlenstoff	= 1375,83	47,80	47,54	47,619
16 Wasserstoff	= 99,83	3,47	3,83	3,702
4 Sauerstoff	= 400,00	13,90	13,96	48,679
2 Schwefelsäure	= 1002,33	34,83	34,67	
	2877,99	100,00	100,00	100,000.

Suchen wir nun die Bildungsweise dieses Körpers, analog der Entstehung der Benzoëschwefelsäure, nach der von Mitscherlich aufgestellten Theorie zu erklären, welche namentlich nach den interessanten Untersuchungen über *Carbylsulfat* und *Aethionsäure* von Magnus (*Pogg. Ann. Bd. XXXXVII. S. 509*) die wahrscheinlichere zu sein scheint, so müssen wir annehmen, dass auf 1 At. Zimmtsäure $C_{18}H_{14}O_3 + H_2O$, 2 At. Schwefelsäure derartig einwirken, dass die Bestandtheile von 1 Aeq. Wasser aus der Zimmtsäure selbst austreten und dieses neu entstandene Aeq. mit dem schon vorhandenen das Zimmtschwefelsäurehydrat bilde:

$$C_{18}H_{14}O_3 + H_2O + 2\,SO_3 = C_{18}H_{12}O_2 + 2\,SO_3 + 2\,H_2O.$$

Zur Umgehung der langen Formeln der wasserfreien Zimmtschwefelsäure und ähnlicher Verbindungen dürfte vielleicht der Kürze wegen die Bezeichnung $Ci\overline{S}$ etc. nicht unzulässig sein, da die verschiedene Annahme über die Anordnung der Atome hierbei unberücksichtigt bleiben kann. Das Hydrat der Zimmtschwefelsäure hätte mithin die Formel $Ci\overline{S} + 2$ aq.

Wird die Zimmtschwefelsäure mit concentrirter Salpetersäure übergossen, so löst sie sich allmählig auf ohne Gasentwickelung, ohne Freiwerden von Wärme und ohne Ab-

scheidung von Kryställchen; man kann selbst sehr gelinde erwärmen, ohne dass eine Reaction wahrgenommen wird. Treibt man aber die Temperatur bis zu 44°, so findet eine Reaction statt und es entwickeln sich eine Zeit lang Gasblasen; bei 50° ist die Gasentwickelung stark und die Röhre erfüllt sich mit gelbrothen Dämpfen, indem man in der Flüssigkeit selbst sich einzelne Krystallhäufchen bilden sieht, die nach dem Erkalten verschwinden und beim Erhitzen wieder erscheinen, ohne dass sich die Menge vermehrte. Geruch nach bitteren Mandeln ist, selbst nachdem die Temperatur bis auf 90° getrieben ist, weder in der heissen noch kalten Flüssigkeit wahrzunehmen. — In der salpetersauren Lösung ist nach dem Verdünnen mit Wasser auch keine Spur Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum nachzuweisen; es entsteht aber nach längerer Zeit ein leichter krystallinischer Niederschlag, der auch kein saurer zimmtschwefelsaurer Baryt zu sein scheint. — Ob nun die Salpetersäure oder eine andere Oxydationsstufe des Stickstoffes wiederum eine Verbindung mit der Zimmtschwefelsäure einzugehen vermag und so zur Annahme einer neuen Classe von Säuren Anlass geben wird, müssen fernere genaue Untersuchungen entscheiden.

Mit Salzsäure und Alkohol der Destillation unterworfen, indem das Uebergegangene dreimal zurückgegossen wurde, zeigte sich in dem Destillate kein fremder Körper und war auch in der rückständigen geringen Menge Flüssigkeit keine Abscheidung wahrzunehmen; wurde letztere auf einem Uhrglase an der Luft verdunsten gelassen, so bildeten sich kleine Puncte, um welche sich sehr niedliche Kryställchen sternförmig gruppirten, die sowohl in Wasser als Alkohol leicht löslich waren. — Obgleich ich auf andere Weise mit der reinen Zimmtschwefelsäure keine ähnliche Krystallisation beobachtet habe, so würde es doch voreilig sein, wenn ich ohne Analyse diese als eine Aetherverbindung betrachten wollte.

Zimmtschwefelsäure und Metalloxyde.

Die reine Zimmtschwefelsäure fällt nur die Auflösungen des basisch-essigsauren Bleioxyds, des salpetersauren Quecksilberoxyduls und nach längerer Zeit die des Chlorbaryums.

)ie zimmtschwefelsauren Alkalien verhalten sich fast eben so, aithin sind die meisten zimmtschwefelsauren Verbindungen leicht islich.

Die Säure ist eine zweibasische; in den Neutralsalzen sind ! Aeq. Base und in den sauren 1 Aeq. Base und 1 Aeq. Vasser enthalten, welches letztere bei 100° nicht ausgetrieben rerden kann.

Die Verbindungen mit den Alkalien und Erden geben beim ırhitzen schwefelsaures und schwefligsaures Alkali und nach em Glühen einen Rückstand, welcher beim Uebergiessen mit äuren Schwefelwasserstoff entwickelt.

Die Verbindungen mit den eigentlichen Metalloxyden ge- en beim Glühen stets auch Schwefelmetalle, weshalb sich iese zur analytischen Bestimmung der Basen nicht so gut qua- ficiren als die Verbindungen der Erden und Alkalien.

Neutrales zimmtschwefelsaures Kali.

$\overline{Ci}S + 2 KaO + aq.$

Die Zimmtschwefelsäure verbindet sich mit dem Kali in wei Verhältnissen, sie bildet ein neutrales und ein saures alz.

Das neutrale Salz erhält man entweder durch Neutralisa- on der Säure, oder indem man den zimmtschwefelsauren Baryt ittelst schwefelsaurem Kali zersetzt. — Nach dem Verdam- fen der filtrirten Flüssigkeit krystallisirt das Salz nicht, son- ern unter der Luftpumpe völlig verdunstet, bleibt eine selbst nter dem Mikroskope nicht krystallinisch erscheinende, amorphe, twas gelblich gefärbte Masse zurück, welche Feuchtigkeit us der Luft anzieht, ohne jedoch zu zerfliessen. — In Was- er ist es leicht löslich und die Auflösung reagirt völlig neu- ral; beim Erhitzen im Platinlöffel zeigt es das eben angege- ene Verhalten.

Setzt man zu der wässrigen Lösung Salzsäure und ver- unstet gelinde, so krystallisirt das saure Salz in feinen zu- ammengehäuften Nadeln heraus. In Alkohol sind beide Salze ehr schwer löslich.

0,515 Gr. des unter der Luftpumpe vollkommen ausge- ockneten neutralen Salzes gaben bei 100° noch 0,015 Was- er ab, = 2,912 p. C.

0,514 Gr., im luftleeren Raume getrocknet, gaben nach dem Glühen, Zusetzen einiger Tropfen Schwefelsäure und abermaligem heftigen Glühen, nach Abzug von 0,004 unverbranntem Kohlenstoff, 0,286 schwefelsaures Kali = 0,1545 Kali. Daraus berechnet sich für das Atomgewicht 3925,03.

Das neutrale Salz besteht hiernach aus:

		Ber.	Gef.
1 At. Zimmtschwefelsäure	= 2653,03	67,25	67,007
2 — Kali	= 1179,80	29,90	30,081
1 — Wasser	= 112,48	2,85	2,912
	3945,31	100,00	100,000.

Neutraler zimmtschwefelsaurer Baryt.

$\overline{Ci}S + 2BaO + 2aq.$

Lässt man die Flüssigkeit, welche man bei der Bereitung nach der Behandlung mit kohlensaurem Baryt erhalten hat, auf gelindem Feuer verdunsten, so scheidet sich allmählig eine Kruste auf der Oberfläche ab, welche niederfällt und sich so oft erneuert, bis fast aller Baryt ausgeschieden ist. Dieser Niederschlag ist das fragliche Barytsalz, welches unter dem Mikroskope nur wenig einer krystallinischen Structur zeigt. An der Luft zieht es keine Feuchtigkeit an, in Wasser ist es fast unlöslich, bei 100° giebt es seinen ganzen Wassergehalt ab; in einer Glasröhre erhitzt, entwickelt sich ein schwacher Geruch nach Cinnamol; geglüht, hinterlässt es schwefelsauren Baryt und ein wenig Schwefelbaryum.

0,862 Gr. des lufttrocknen Salzes gaben bei 100° 0,043 = 4,98 p. C. Wasser.

0,63 Gr. gaben unter gleichen Umständen 0,03 = 4,76 p. C. Wasser.

0,234 Gr. des lufttrocknen Salzes gaben nach dem Glühen, Zusetzen einiger Tropfen Schwefelsäure und abermaligem Glühen 0,143 schwefelsauren Baryt = 0,0937 Baryt. Hieraus gefundenes Atomgewicht = 4779,5.

Darnach besteht dieses Salz aus:

			Ber.	Gef.	
1 At.	Zimmtschwefelsäure	=2653,03	55,27	54,97	—
2 —	Baryt	=1913,76	39,94	40,05	—
2 —	Wasser	= 224,96	4,79	4,98	4,76
		4791,75	100,00	100,00.	

0,23 Gr., bei 100° getrocknet, gaben nach dem Glühen, Zusetzen einiger Tropfen Schwefelsäure und abermaligem Glühen 0,147 schwefelsauren Baryt = 0,0964 Baryt. — Gefundenes Atomgewicht = 4565,9.

0,423 Gr., bei 100° getrocknet, gaben, mit Salpeter geglüht, nach dem Uebergiessen mit Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure 0,268 schwefelsauren Baryt = 21,774 Schwefelsäure.

0,41 Gr., bei 100° getrocknet, gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, mit den bei der Säure angeführten Vorsichtsmaassregeln, 0,446 Kohlensäure und 0,066 Wasser. Hieraus berechnet sich 30,080 Kohlenstoff und 1,788 Wasserstoff.

Diese Resultate geben für das wasserfreie neutrale Barytsalz folgende Zusammensetzung:

			Ber.	Gef.
18 At.	Kohlenstoff	=1375,83	30,12	30,080
12 —	Wasserstoff	= 74,87	1,63	1,788
2 —	Sauerstoff	= 200,00	4,39	4,436
2 —	Schwefelsäure	=1002,33	21,95	21,774
2 —	Baryt	=1913,76	41,91	41,922
		4566,79	100,00	100,000.

Saurer zimmtschwefelsaurer Baryt.

$\overline{Ci}S + BaO + H_2O + 2 aq.$

Setzt man zu der oben erwähnten Flüssigkeit Salpetersäure und dampft ab, oder kocht man das neutrale Salz mit Wasser, dem man etwas Salpetersäure zugesetzt hat, so schlägt sich bei einiger Concentration nach dem Erkalten das saure Salz in schönen feinen Krystallnadeln nieder.

Der saure zimmtschwefelsaure Baryt ist luftbeständig, schwerlöslich in Wasser und Alkohol, verliert bei 100° den Glanz und giebt 2 Atome Krystallwasser ab.

Geglüht, hinterlässt er nur schwefelsauren Baryt. — Uebergiesst man die Krystalle mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit, so lösen sie sich leicht auf und es krystallisirt aus der Flüssigkeit ein Doppelsalz in zusammengehäuften Prismen, welches an der Luft Wasser und Ammoniak verliert.

0,261 des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,015 = 5,74 p. C. Wasser = 2 Atome.

0,213, bei 100° getrocknet, gaben nach dem Glühen 0,084 schwefelsauren Baryt = 0,0551 Baryt. Gefundenes Atomgewicht = 3698,7.

Da die Bestimmung des Krystallwassers und des Baryts bei diesem Salze mit gar keinen Schwierigkeiten verknüpft ist, so kann man mit Gewissheit voraussetzen, dass solches, bei 100° getrocknet, besteht aus:

			Ber.	Gef.
1	At. Zimmtschwefelsäure	= 2653,03	71,273	
1	— Baryt	= 956,88	25,706	25,875
1	— Hydratwasser	= 112,48	3,021	
		3722,39	100,000	
2	— Krystallwasser	= 224,96	5,70	5,74
		3947,35.		

Zimmtschwefelsaures Silberoxyd.

$$Ci\bar{S} + 2 Ag O.$$

Ein Silbersalz dieser Säure kann man weder in regelmässiger Form, noch durch Fällung darstellen; man bereitet es daher am zweckmässigsten aus der schon angeführten neutralen Barytlösung mittelst schwefelsaurem Silberoxyd. Die filtrirte Flüssigkeit dampft man im Wasserbade ein und bringt dieselbe zuletzt unter die Luftpumpe, wo sie allmählig zu einer etwas grauen, glänzenden, spröden Kruste eintrocknet. Verdunstet man über freiem Feuer, so muss man sich vor der Reduction in Acht nehmen, denn bei einer noch ziemlichen Menge Flüssigkeit gesteht das Ganze plötzlich zu einer gelatinösen Masse.

Das trockne Salz löst sich leicht wieder in heissem Wasser, in Salpetersäure und Ammoniak auf. Die Bestimmung des Silbers muss aber mit Salzsäure geschehen, da beim Glühen

metallisches Silber und etwas Schwefelsäure zurückbleibt, was ungenaue Resultate giebt.

0,624 Gr. gaben 0,402 Chlorsilber = 0,3252 Silber. Hiernach berechnet sich für das Atomgewicht 5570,7.

Es besteht mithin aus:

		Ber.	Gef.
1 At. Zimmtschwefelsäure	= 2653,03	47,75	47,885
2 — Silberoxyd	= 2903,22	52,25	52,115
	5556,25	100,00	100,000.

Zur leichtern Uebersicht erlaube ich mir, die erhaltenen Resultate nochmals zu wiederholen.

Zimmtschwefelsäure $(C_{18}H_{12}O_8S_2) = Ci\overline{S}$.

— — Hydrat $Ci\overline{S} + 2H_2O$.

— — — krystall. $Ci\overline{S} + 2H_2O + 6aq$.

zimmtschwefelsaures Kali $Ci\overline{S} + 2KaO + aq$.

— — Baryt (neutraler) $Ci\overline{S} + 2BaO + 2aq$.

— — — (saurer) $Ci\overline{S} + BaO + H_2O + 2aq$.

— — Silberoxyd $Ci\overline{S} + 2AgO$.

Das mit aq. bezeichnete Wasser geht bei 100° C. vollständig fort.

III.

Ueber die Bestandtheile des normalen Schleims der Luftwege.

Von

H. NASSE.

Obgleich die krankhaften Absonderungen der Luftwege schon vielfach einer chemischen Untersuchung unterworfen wurden, so ist bis jetzt noch immer die Zusammensetzung des normalen Secrets dieser Schleimhäute im Vergleich mit jenen wenig bekannt. Denn nur von dem normalen Nasenschleim hat Berzelius eine quantitative Analyse geliefert. Um aber die aufgefundene chemische Natur der abnormen Secrete der Luftwege schätzen zu können, ist es nöthig, zuerst von dem normalen Lungenschleim eine Analyse zu besitzen. Da diese Absonderung in der Gesundheit nur sehr gering ist, so hält es

schwer, sich die zur Untersuchung nöthige Menge zu verschaffen. Man muss mehrere Monate lang den täglich und zwar am reichlichsten des Morgens früh durch leichtes Räuspern erfolgenden Auswurf sammeln. Diess zu thun, veranlasste ich einen gesunden, durchaus nicht an Husten oder vermehrter Schleimabsonderung der Luftwege oder der Nase leidenden Mann, dem die Fortschritte der Medicin am Herzen liegen. Der nach Reinigung des Mundes und Rachens durch Gurgeln vor dem Genuss des Frühstücks und vor dem Rauchen täglich gesammelte und dann eingetrocknete Auswurf betrug nach 8 Monaten so viel (gegen 200 Gran), dass er zu zwei Analysen dienen konnte. Im frischen Zustande sah er grauweisslich, schwach trübe, zum Theil aber auch farblos und durchsichtig aus, war zähe, bestand zum Theil aus perlartiger, wie fein gehackt aussehender Masse, zum Theil aus homogener mit grauweisslichen Streifen, und zeigte sich unter dem Mikroskope zusammengesetzt aus einer durchsichtigen zähen Masse (Schleimsaft), welche die zahlreichen Epitealplättchen und einzelnen Schleimkügelchen umgab. Gelbliche Streifen enthaltender Auswurf wurde, falls er vorkam, nicht mit eingetrocknet, und aller Speichel ebenfalls, so viel als irgend möglich, ausgeschlossen. Dass aber auch Schleim aus dem Schlundkopf und den Choanen mit eingesammelt wurde, konnte nicht vermieden werden.

Beim Eintrocknen bräunte sich der Schleim und stellte eine lockere zerreibliche Masse dar. Diese ward fein zerrieben, gut ausgetrocknet, gewogen und dann, in zwei Hälften getheilt, auf eine etwas verschiedene Weise behandelt.

a) Zuerst zog ich mit kaltem Aether, dann dreimal mit kochendem das Fett aus.

Um zu sehen, ob der Schleim Eiweiss enthalte, ward das Pulver längere Zeit mit Essigsäure digerirt. Das Filtrat gab nach Neutralisation mit Ammoniak nur einen unbeträchtlichen Präcipitat, der zudem noch einzelne Epitelialzellen enthielt. Dass übrigens die Menge des Eiweisses im Schleim grösser ist, als es hiernach zu sein scheint, geht aus einem andern Versuche hervor, in welchem ich den nicht eingetrockneten Schleim mit Wasser anhaltend schüttelte und dann das Filtrat kochte. Es erfolgte eine geringe Trübung, die sehr vermehrt ward, als

beim Kochen etwas Salpetersäure zugesetzt wurde. Die Menge des Eiweisses ist schwer bestimmbar, weil die zur Untersuchung nöthige Menge Schleim während mehrerer Tage gesammelt werden muss und dann etwas eintrocknet. Auch ist es weder möglich, den Schleim beim Schütteln so gut zu zertheilen, dass alles Eiweiss vom Wasser aufgenommen wird, noch den Rückstand auf dem Filter vollständig auszuwaschen, da das Durchlaufen höchst langsam von Statten geht.

Dann liess ich 24 Stunden lang mit mehrmals erneuertem Wasser das Pulver kochen und dampfte darauf das Filtrat ein. Diess, so wie der unlösliche Rückstand wurden später einzeln verkohlt und aus der Asche die löslichen Salze ausgezogen.

Die gesammte Salzlösung liess ich einige Tage stehen, ehe ich ganz reinen, von Salzsäure freien salpetersauren Baryt zusetzte. Der Niederschlag ward zunächst nicht weiter untersucht. Aus dem Filtrat ward aber nach Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd das Chlor niedergeschlagen.

Die Asche, welche, in einem kleinen Porcellantiegel einen halben Tag lang geglüht, immer noch eine grauschwärzliche Farbe behalten hatte, löste sich bis auf einen kleinen Rückstand in Salzsäure. Nachdem durch Eintrocknen der Lösung und nochmaligen Zusatz der Säure die Kieselerde ausgeschieden war, bestimmte ich den phosphorsauren und kohlensauren Kalk auf die gewöhnliche Weise. Jener enthielt eine unbeträchtliche Menge Eisenoxyd.

b) Durch die zweite Analyse suchte ich die erste zu vervollständigen und das Resultat zugleich um so sicherer zu machen.

Mit Aether kochte ich neunmal den getrockneten Schleim aus, so dass keine Spur von Fett mehr übrig blieb.

Dann behandelte ich denselben mit kochendem Alkohol und später mit wässrigem Weingeist. Aus dem letztern Auszug entfernte ich später durch Zusatz von kaltem absolutem Alkohol die in diesem löslichen Bestandtheile. Der Rückstand bestand blos aus Kochsalz.

Das Wasserextract ward auf dieselbe Weise wie bei *a)* gewonnen.

Der nicht in Wasser und Alkohol lösliche Rückstand, so

wie die beiden Extracte, wurden einzeln verbrannt und die Salzmenge getrennt ausgezogen und quantitativ bestimmt.

Die gesammte Asche ward diessmal in einem Platinschälchen über der Berzelius'schen Lampe ohne grosse Mühe fast ganz weiss gebrannt und dann wie bei *a)* untersucht.

Der aus der Lösung aller alkalinischen Salze gewonnene Niederschlag von Baryt ward gemeinsam mit dem aus *a)* erhaltenen untersucht. Er ward bei Siedehitze eingetrocknet, gewogen und dann bis auf seinen Gehalt an schwefelsaurem Baryt in Salpetersäure gelöst. Darauf präcipitirte Ammoniak den phosphorsauren und Schwefelsäure später den salpetersauren, früher mit Kohlensäure verbunden gewesenen Baryt. — Der Chlorgehalt war aus *b)* für sich allein bestimmt worden. — Nach Entfernung des überschüssigen salpetersauren Silberoxyds und salpetersauren Baryts aus den beiden, die an Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure gebundenen Basen enthaltenden Lösungen wurde aus diesen die überschüssige Salzsäure durch Eindampfen mit Schwefelsäure, die letztere dann durch essigsaures Bleioxyd und der Ueberschuss an diesem durch Schwefelwasserstoffgas entfernt. In der so behandelten eingedampften Flüssigkeit liess sich nun das Kali durch Platinchlorid bestimmen. Der Niederschlag von Kaliumplatinchlorid war nur sehr gering, so dass man ohne grossen Fehler alle auf die obige Weise quantitativ bestimmten Säuren als an Natron gebunden berechnen kann.

Fassen wir nun noch vor der Angabe der quantitativen Analyse die Resultate der qualitativen in Bezug auf die organischen Bestandtheile zusammen, indem wir diese ihrer Quantität nach ordnen, so sehen wir, dass der Schleim der Luftwege enthält:

1. Eine dem Hornstoff ähnliche, weder in Wasser noch in Alkohol und in wässrigem Weingeist, noch in Essigsäure lösliche Substanz, welche entweder einzig oder grösstentheils von den Epitealzellen geliefert wird. Seitdem Kemp dieselbe aus der Ochsengalle dargestellt hat, wissen wir, dass sie = Proteïn + 3 At. Wasser ist, gleich dem Proteïn Schwefel enthält und viel Asche (10 p. C.) liefert. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Substanz, welche man Schleimstoff nennen sollte, dieselbe in jedem Schleim ist. In wiefern die un-

organischen Bestandtheile mit zu ihrer Constitution gehören, ist unbekannt. Auffallend gross ist die Menge der von Kemp gefundenen Asche, so gross wie sie der Käsestoff, und viel grösser als sie die Knorpelsubstanz liefert. Mir gab der gut ausgekochte Schleimstoff nur ungefähr 5 p. C. Asche, von der nur eine kleine Menge, die aus Natron bestand, in kochendem Wasser sich auflöste. Das Uebrige war grösstentheils phosphorsaurer Kalk. — In der nachfolgenden Analyse ist der Schleimstoff ohne die Kalksalze berechnet; diese sind aus dem ganzen Schleim gemeinsam bestimmt worden.

2. Wasserextract, welches durch Kochen erhalten wurde. Seine Menge beträgt ungefähr $\frac{1}{3}$ von der des Schleimstoffes. Grösstentheils wurde es ohne Zweifel aus dem durchsichtigen, die Epitealzellen wie ein Cytoblastem umschliessenden zähen Schleimsafte gewonnen. Auch das in diesem enthaltene Eiweiss ward natürlich wie jedes Eiweiss durch das Kochen zum Theil in ein leimähnliches Extract verwandelt. Da aber auch die fast nur aus Hornfasern bestehenden Haare jenes Wasserextract liefern, so kann auch ein Theil von den Epitealzellen herkommen. — Die durch das Wasser zugleich ausgezogenen Salze sind nach der Einäscherung des Extracts bei der Analyse von dem Gewicht von diesem subtrahirt worden.

3. In Aether lösliches, halb festes, gelblich-weisses Fett, welches nicht blos in den Kernen der Epitealplättchen und in den Schleimkügelchen vorhanden ist, sondern, wie das Mikroskop nachwies, auch in dem Schleimsaft sich befand.

4. Alkoholextract. Auch hier wurden bei der Berechnung die Salze abgezogen.

5. Etwas Eiweiss, welches zu dem Schleimstoff bei der Analyse gerechnet ist.

Was ausserdem an Pyïn, Keratin oder Schleimstoff, nach Simon's Bezeichnung, in dem Schleim enthalten war, ist nicht von den unter 1 angegebenen Bestandtheilen getrennt worden. Viel war von jenen nicht vorhanden, sonst würde das Extract durch kochenden wasserhaltigen Weingeist nicht in kaltem absolutem Alkohol bis auf die Salze völlig löslich gewesen sein.

Unter den löslichen Salzen waltet das Kochsalz sehr bedeutend vor. Die übrigen Salze sind schwerlich ganz so in der Art, wie ich sie gewonnen und berechnet habe, im Schleim

vorhanden. Das schwefelsaure Salz kann bei dem Verbrennen erst aus dem Schwefel entstanden sein, vielleicht auch so die geringe Portion phosphorsaures. Der Alkoholauszug, bei gelinder Wärme anfangs eingetrocknet, enthielt eine ziemlich grosse Menge nadelförmiger Krystalle, deren Natur nicht bestimmt werden konnte. Mögen diese nun milchsaure, essigsaure Salze oder Chlorwasserstoff-Ammoniak gewesen sein, so wurden sie beim Glühen entweder gänzlich oder zum Theil verflüchtigt, und ihre Basen oder Säuren gingen dann andere Verbindungen ein.

Den beiden quantitativen Analysen *a)* und *b)* füge ich eine dritte, durch Berechnung entstandene hinzu, in welcher durch Ziehung des Mittels aus beiden die Menge der alkalinischen und erdigen Salze modificirt, die Berechnung der einzelnen löslichen Salze hinzugefügt, die Angabe der organischen, in Aether, Alkohol und Wasser löslichen Bestandtheile aber dieselbe wie bei *b)* geblieben ist.

	a)	*b)*	*c)*
Fett	6,04	6,49	6,490
Wasserextract	18,19	18,00	18,000
Alkoholextract und	55,90	53,80	53,405
etwas Eiweiss		4,07	4,070
Kochsalz	13,38	12,81	13,095
schwefelsaures Natron			0,880
kohlensaures Natron	1,66	1,39	0,465
phosphorsaures Natron			0,180
phosphorsaurer Kalk mit Spuren von Eisen	2,27	2,11	2,190
kohlensaurer Kalk	0,55	0,75	0,655
Kieselerde und schwefelsaurer Kalk, Kohle	2,00	0,57	0,570
	100,00	100,00	100,000.

Es bleibt noch übrig, die Wassermenge des frischen Schleims zu bestimmen. Zwei Portionen wurden ganz frisch getrocknet; die eine gab 954,55, die andere 956,49 Wasser auf 1000. Das Mittel ist also 955,52. Berechnet man nun die auf 100 Theile trocknen Schleims gefundenen Werthe auf 44,48, so erhält man folgende Analyse:

Wasser	955,520	
Schleimstoff mit etwas Eiweiss	23,754	36,457
Wasserextract	8,006	
Alkoholextract	1,810	
Fett	2,887	
Chlornatrium	5,825	6,503
schwefelsaures Natron	0,400	
kohlensaures Natron	0,198	
phosphorsaures Natron	0,080	
phosphorsaurer Kalk mit Spuren von Eisen	0,974	1,265
kohlensaurer Kalk	0,291	
Kieselerde und schwefelsaurer Kalk	0,255	
	1000,000.	

Vergleichen wir die Menge der einzelnen Bestandtheile mit den von Berzelius im Nasenschleim gefundenen, so fällt uns auf, dass dieser mehr Wasser und doch zugleich mehr eigenthümlichen Schleimstoff enthielt. Dagegen ist das Wasserextract beträchtlich geringer, was vielleicht von dem längern Kochen des von mir untersuchten Schleims herrührt. Fett führt Berzelius nicht an; wahrscheinlich war es in dem Alkoholextract mit enthalten und diess deshalb reichlicher als in meiner Analyse. Ueberraschend ist die völlige Uebereinstimmung in der Menge des Chlorsalzes. Die grosse Quantität desselben ist interessant, weil sie einen neuen Beleg für den alten Erfahrungssatz giebt, dass die Arzneimittel diejenige Secretion am meisten anregen, in welcher sie sich normaler Weise vorfinden. Die phosphorsauren Salze wirken vorzugsweise auf die Absonderung des Darmcanals, die kohlensauren und die in dem Körper in diese verwandelten pflanzensauren auf die Harnsecretion, die Chlorsalze dagegen auf die der Schleimhaut der gesammten Luftwege. — Grösser als die von mir angegebene Menge Natron ist dieselbe bei Berzelius. Es ist möglich, dass die Ursache dieser Verschiedenheit in der verschiedenen Untersuchungsweise gelegen hat. Dass das schwefelsaure Salz durch die Verbrennung des Schwefels

erst entstanden ist, scheint sehr wahrscheinlich. Wäre Chlorammoniak in dem Schleim vorhanden gewesen, so wäre ein Theil des freien Natrons durch das Chlor gebunden worden.

Da es nicht ohne Interesse ist, die Zusammensetzung mehrerer Flüssigkeiten eines und desselben Menschen im Zustande der Gesundheit zu vergleichen, zumal wenn die Analysen ganz auf dieselbe Weise ausgeführt sind, aber leider dazu selten die Gelegenheit dargeboten wird, so füge ich der vorstehenden Untersuchung noch die Resultate der Analyse des Blutwassers und des Eiterserums, welche beide Flüssigkeiten von demselben Manne genommen wurden, hinzu. Ein chronischer Rheumatismus der Pleura gab Veranlassung zur Application von Schröpfköpfen und hinterher zur Anwendung von einer Ableitung, die durch das höchst zweckmässige Papier von Albespeyres erzielt wurde. Das Löschpapier, welches auf dieses zur Aufsaugung des Eiters gelegt wird, wurde jeden Tag zweimal gewechselt, eingetrocknet und späterhin, nachdem eine hinreichende Menge gesammelt schien, mit kaltem destillirtem Wasser ausgewässert. Zweimal war der Eiter aus dem nassen Papier, das nur einige Stunden auf der eiternden Fläche gelegen hatte, ausgedrückt worden, damit sein Wassergehalt bestimmt werden konnte, der sich das eine Mal auf 89,0, das andere Mal auf 87,4 p. C. belief. Der Auszug aus dem Papier ward filtrirt; die wieder aufgequollenen Eiterkügelchen blieben auf dem Filter zurück; das Filtrat sah nur leicht trübe opalescirend aus. Eingedampft, gerann es über dem Feuer. Ein grosser Theil der organischen Stoffe blieb gelöst. Da es mir hauptsächlich nur um das Verhältniss der Salze zu den organischen Bestandtheilen zu thun war, so wurde der ganze Rückstand, nachdem er bei Siedehitze getrocknet und gewogen war, sogleich calcinirt und die Asche darauf auf die oben beim Schleim angegebene Weise untersucht.

Der ganze Rückstand ward auf 890 Th. Wasser berechnet, und so entstand folgende Analyse des Eiterserums:

Wasser	890,00	
org. Bestandtheile ohne Salze	92,58	
Chlornatrium	12,60	15,32
kohlensaures Natron	2,22	
phosphorsaures Natron	0,32	
schwefelsaures Natron	0,18	
kohlensaurer Kalk	1,20	2,10
phosphorsaurer Kalk	0,90	
	1000,00.	

Das Blutserum dagegen war folgendermaassen zusammengesetzt:

Wasser	906,5
organische Bestandtheile	85,7
Chlornatrium	4,6
kohlensaures Natron	1,4
phosphorsaures Natron	0,9
schwefelsaures Natron	0,2
phosphorsaurer u. kohlensaurer Kalk	0,7
	1000,0.

Aus der Vergleichung obiger drei Analysen ergeben sich folgende Resultate in Betreff des Verhältnisses der Salze zu den organischen Bestandtheilen und zu einander:

1) Auf 100 Th. feste Bestandtheile kommen im Schleim 15,1, im Eiterserum 14,2, im Blutwasser aber nur 7,6 Th. lösliche Salze. Die Eiterung steht also in dieser Hinsicht der Schleimsecretion sehr nahe und kann wie diese den Körper von zu reichlich vorhandenen Salzen befreien, ohne einen grössern Verlust an Proteïn zu bedingen. So grosser Salzgehalt im Blutwasser wie im Eiter würde mit der Ernährung unverträglich sein.

2) Auf 100 Th. lösliche Salze kommen im Schleim 89, im Eiterserum 82, im Blutwasser 64 Th. Kochsalz. Ersterer übertrifft demnach das Blutserum fast um das Dreifache in der Menge dieses Salzes im Verhältnisse zu den organischen Bestandtheilen.

3) Auf 100 Th. lösliche Salze kommen ferner im Schleim 3, im Eiterserum 14, im Blutserum 19 Th. kohlensaures Natron. Der Schleimsaft ist also in dieser Hinsicht weit davon entfernt,

eine blosse Durchschwitzung der löslichen Bestandtheile des Blutes zu sein. Viel eher gilt diess vom Eiter.

4) In 100 Th. organischer Bestandtheile des Schleims sind 3,3, im Eiterserum 2,2 Kalksalze enthalten. Im Serum ist die Menge viel geringer, ungefähr 0,7.

IV.

Ueber einige Scheidungen durch schweflige Säure oder durch schwefligsaure Alkalien.

Von

P. BERTHIER.

(Annales de chim. et de phys. Janvier 1843.)

Die schweflige Säure und die schwefligsauren Salze sind schon seit langer Zeit mit Vortheil in mehreren analytischen Operationen angewandt worden. Ich habe selbst mehrere Nutzanwendungen von ihr angegeben und besonders gezeigt: 1) dass man mit Hülfe der schwefligen Säure sich leicht Titanoxyd und Zirkonerde vollkommen rein verschafft, Substanzen, welche, wie man weiss, sehr schwer von den letzten Spuren Eisen zu befreien sind; 2) dass man leicht das Chrom vom Eisen trennt, die Thonerde von Glucinerde u. s. w. Bei dieser Gelegenheit habe ich untersucht, welches die Wirkung der schwefligen Säure auf die gewöhnlichsten Schwefelmetalle und auf einige Oxyde sei (*Annales de chimie, Tom. LI. p. 191*). Ich habe seitdem gefunden, dass dieses Reactionsmittel, sei es frei, oder in Verbindung mit den Alkalien, neuer Anwendungen fähig sei, welche mehrere analytische Operationen mir zu erleichtern scheinen. Ich will diese Anwendungen bekannt machen, indem ich zugleich kurz die Grundeigenschaften der hauptsächlichsten schwefligsauren Salze angebe.

Der *schwefligsaure Baryt und Strontian* sind beinahe unlöslich in Wasser und wenig löslich in schwefliger Säure.

Die schweflige Säure löst leicht den *kohlensauren Kalk*, selbst den natürlichen, auf.

Der schwefligsaure Kalk ist nicht löslicher in Wa[sser] als der schwefelsaure, er löst sich in einer ziemlich gross

Menge schwefliger Säure; lässt man jedoch die Lösung kochen, so scheidet er sich grösstentheils in körnigen Krystallen aus.

Die gebrannte Magnesia löst sich leicht in schwefliger Säure, selbst in der Kälte, die Flüssigkeit trübt sich nicht im Geringsten durch Kochen; wenn man sie eindampft oder der freiwilligen Verdunstung überlässt, so liefert sie prismatische durchsichtige Krystalle von schwefligsaurer Magnesia.

Yttererde, im Hydratzustande oder als kohlensaure, löst sich in schwefliger Säure, und die Lösungen dieser Salze werden kalt nicht durch schwefligsaure Alkalien getrübt; läst man sie jedoch kochen, so schlägt sich die ganze Erde als basisch-schwefligsaure nieder, die in Wasser ganz unlöslich, in schwefliger Säure löslich ist.

Die Glucinerde verhält sich zu der schwefligen Säure wie die Magnesia, und ihre Lösungen trüben sich bei dem Kochen.

Thonerde löst sich in schwefliger Säure, aber nur im feuchten Hydratzustande; sie wird vollkommen aus der Flüssigkeit durch das Kochen gefällt, und der Niederschlag ist ein Hydrat und nicht ein basisch-schwefligsaures Salz. Das Hydrat ist gelatinös, leicht zu filtriren und auszuwaschen, und nach dem Trocknen ist es pulverig, opak und schön weiss. Die schwefligsauren Alkalien, mit Säure übersättigt, trüben die Thonerdesalze in der Kälte nicht; lässt man sie jedoch kochen, so scheidet sich die Erde vollkommen aus. Giesst man Ammoniak im Ueberschusse in eine Lösung von schwefligsaurer Thonerde, so löst sich ein grosser Theil der Erde, welcher erst gefallen war, wieder auf; lässt man aber die Lösung kochen, so fällt der gelöste Theil wieder nieder.

Lässt man mit schwefligsaurem Ammoniak eine Lösung von *phosphorsaurer Thonerde* kochen, so schlägt sich das ganze phosphorsaure Salz nieder. Behandelt man aber auf dieselbe Weise eine Lösung von arseniksaurer Thonerde, so schlägt sich nur die Thonerde und zwar vollkommen rein nieder, und alles Arsenik bleibt in der Flüssigkeit als arsenige Säure.

Die *Zirkonerde* und die *Titansäure* lösen sich selbst im [Hyd]ratzustande nur in geringer Menge in der schwefligen Säure [u]nd der gelöste Theil scheidet sich vollkommen aus der [Flüss]igkeit durch Kochen aus. Die Lösungen von Zirkonerde

und Titan werden in der Kälte nicht durch schwefligsaures Ammoniak getrübt; lässt man sie aber kochen, bis sich kein Geruch nach schwefliger Säure mehr entwickelt, so fallen die beiden Oxyde vollkommen aus. Sie sind dann eins wie das andere leicht zu filtriren, und nachdem sie mit warmem Wasser gewaschen sind, halten sie keine bemerkbare Menge schweflige Säure zurück.

Das kohlensaure Uranoxyd-Ammoniak löst sich ohne Schwierigkeit kalt in der schwefligen Säure, und lässt man die Flüssigkeit kochen, so scheidet sich das ganze Uran als basisch-schwefligsaures körnig und von schön gelber Farbe aus. Die gelben Lösungen von Uranoxyd werden ebenfalls durch schwefligsaures Ammoniak bei dem Kochen zersetzt, aber kalt werden sie durch dieses Reactionsmittel nicht getrübt.

Bringt man schweflige Säure im Ueberschusse zu einer Lösung von *wolframsaurem Ammoniak*, so wird diese nicht verändert; übersättigt man die Flüssigkeit mit schwefliger Säure, so fällt die Wolframsäure nieder, ohne dass sie durch die schweflige Säure in der Farbe verändert würde, selbst in der Wärme nicht.

Das molybdänsaure Ammoniak verhält sich anders, die schweflige Säure macht es in kurzer Zeit schön blau, es bildet aber keinen Niederschlag in der Flüssigkeit und man kann es in geschlossenen Gefässen abdampfen, ohne dass es sich trübt oder entfärbt.

Um *Chromhydrat* oder das kohlensaure Chromoxyd in schwefliger Säure zu lösen, muss man es in vielem Wasser vertheilen und die Flüssigkeit mit Säure übersättigen; diese Flüssigkeit ist grün. Sie zersetzt sich durch das Kochen und lässt das Chrom, welches sie enthielt, als basisch-schwefligsaures körnig und grün niederfallen. Ammoniak trübt sie nicht, eben so wenig die kohlensauren Alkalien, aber diese Reagentien geben ihr eine schwache weinrothe Farbe, ungefähr wie die des essigsauren Chromoxyds. Die schwefligsauren Alkalien fällen die Chromsalze selbst bei anhaltendem Kochen nicht.

Leitet man Gas von schwefliger Säure in eine Lösung von *neutralem chromsaurem Kali*, so bildet sich ein beträchtlicher brauner Niederschlag von Chromoxyd, hierauf wird der Niederschlag grün und löst sich nach und nach, und man erhält hiervon zuletzt eine grüne Flüssigkeit, welche Schwefelsäure, schweflige Säure und Unterschwefelsäure enthält. Lässt man

diese Flüssigkeit kochen, so entwickelt sich schweflige Säure, und das Chrom fällt beinahe ganz nieder, als basisch-schwefligsaures Chromoxyd. Die schweflige Säure färbt die Lösungen von zweifach-chromsauren Alkalien unmittelbar grün, ohne sie zu trüben, und verwandelt sie in ein Gemenge von schwefelsaurem und unterschwefelsaurem Chromoxyd um; es bildet sich kein Niederschlag durch Kochen.

Das kohlensaure Ceroxyd, so wie man es aus dem Cerit erhält, löst sich ohne Schwierigkeit in der schwefligen Säure. Die Cersalze werden in der Kälte durch die schwefligsauren Alkalien nicht getrübt, aber durch das Kochen werden diese Salze vollkommen zersetzt, eben so das reine schwefligsaure, und alles Metall scheidet sich als basisch-schwefligsaures körnig und weiss aus, wie es bei der Yttererde der Fall war. Wenn ausser dem Cer in dem Cerit noch zwei Metalle, das Lanthan und Dydim, sich wirklich noch befinden, so folgt daraus, dass diese Metalle alle drei in ihrem Verhalten gegen die schweflige Säure ganz gleich sind.

Es ist bekannt, dass in schwefliger Säure sich alle Oxyde des *Mangans*, die höher als das Oxydul sind, lösen und ein Gemisch von schwefelsauren, unterschwefelsauren und schwefligsauren Salzen geben. Um das reine schwefligsaure Salz zu erhalten, muss man das kohlensaure anwenden; dieses löst sich vollkommen in einem Ueberschusse von schwefliger Säure; verjagt man diesen Ueberschuss durch die Wärme, so schlägt sich ein basisches Salz nieder, welches wenig in Wasser löslich ist, aber sich leicht in schwefliger Säure löst. Die Auflösungen von Mangansalzen werden in der Kälte nicht durch schwefligsaures Kali getrübt, aber gekocht, verhalten sie sich mit diesem Reagens wie das reine schwefligsaure. Fügt man dagegen zu diesen Lösungen schwefligsaures Ammoniak, so trüben sie sich durchaus nicht, so lange sie auch gekocht werden mögen.

Das *Eisen* als feuchtes Oxydhydrat löst sich leicht in schwefliger Säure auf, das natürliche Hydrat ist ebenfalls darin merklich löslich. Die anfangs rothe Flüssigkeit entfärbt sich hierauf beinahe ganz. Wenn man ein schwefligsaures Alkali in [illegible]e Lösung von Eisenoxyd giesst, so wird die Flüssigkeit [illegible]gleich intensiv roth, selbst wenn sie sehr verdünnt ist, aber [illegible] entfärbt sich fast augenblicklich, wenn man sie erhitzt, und

diese Entfärbung geschieht auch in der Kälte, freiwillig und in sehr kurzer Zeit; es bildet sich Schwefelsäure, und das Eisen wird zu Oxydul. Die Auflösungen trüben sich nicht bei dem Kochen, wenn man die Berührung mit der Luft vermeidet; lässt man sie jedoch, nachdem der Ueberschuss an Säure vertrieben ist, der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so scheidet sich bald, besonders in der Wärme, eine braunrothe Substanz aus, welche ein basisches Eisenoxydsalz sein muss, und die Flüssigkeit wird selbst schwach roth.

Die Lösungen von *schwefligsaurem Eisen* werden nur theilweise durch Ammoniak gefällt, und es scheint selbst, dass diess nicht einmal der Fall sei, wenn sie hinreichend sauer sind; nach dem Zusatz von Ammoniak aber wird das Eisen vollkommen durch die schwefelwasserstoffsauren Salze gefällt, was mit dem reinen schwefligsauren Salze nicht der Fall wäre, weil sich ein lösliches unterschwefligsaures Salz bilden würde.

Das feuchte phosphorsaure Eisenoxyd löst sich mit Hülfe der Wärme in schwefliger Säure und in schwefligsaurem Ammoniak, aber langsam und schwer. Setzt man schwefligsaures Ammoniak zu einer Lösung von phosphorsaurem Eisenoxyd, so wird dasselbe sogleich in grosser Menge gefällt, lässt man es aber kochen, so löst es sich nach und nach. Jedoch ist es besser, es sogleich in phosphorsaures Oxydul durch Zusatz einer hinreichenden Menge schwefliger Säure zu der Flüssigkeit zu verwandeln. Hierauf wird diess nicht mehr durch das schwefligsaure Ammoniak weder in der Kälte noch in der Wärme getrübt.

Das arseniksaure Eisenoxyd verhält sich eben so wie das phosphorsaure, nur mit dem Unterschiede, dass es leicht löslich ist, weil die schweflige Säure und die schwefligsauren Salze es sogleich in arsenigsaures Oxydul umwandeln.

Die Kobalt- und Nickelsalze werden keinesweges durch das schwefligsaure Ammoniak getrübt, selbst nach anhaltendem Kochen nicht, aber mit schwefligsaurem Kali, und wenn man sie kochen lässt, werden sie zum Theil zersetzt; jedoch bleibt eine ziemlich grosse Menge Oxyd in der Lösung. Der Absatz ist ein basisch-schwefligsaures Salz, welches durch das Waschen mehr und mehr basisch wird; eben so verhält sich's mit einer grossen Anzahl unlöslicher schwefligsaurer Salze.

Die flüssige schweflige Säure wirkt in der Kälte auf *ge-*

schmolzenes Kupferoxyd, aber schwach und langsam, ein, und die Flüssigkeit färbt sich schwach grün. Durch Erhitzung geht die Einwirkung schneller vor sich, es bildet sich auf einmal eine blaue Flüssigkeit, welche nur schwefelsaures Kupferoxyd enthält, und eine unlösliche schuppige Substanz, welche, krystallinisch und von schöner rother Farbe, wie die Cochenille, ungefähr 0,8 des angewandten Kupferoxyds beträgt. Giesst man schweflige Säure auf natürliches oder künstliches kohlensaures Kupferoxyd, so findet eine Lösung mit Aufbrausen statt und man erhält eine Flüssigkeit, welche schwefligsaures Kupferoxyd ist; dieses Salz aber zersetzt sich freiwillig nach und nach bei gewöhnlicher Temperatur, besonders unter dem Einflusse des Sonnenlichtes, und sehr schnell, sobald man es erwärmt. Die Flüssigkeit wird blau und enthält nur neutrales schwefelsaures Kupferoxyd, und es bildet sich ein rother schuppiger Niederschlag.

Die schweflige Säure verändert nicht die Kupferoxydsalze in ihren Lösungen, weder in der Kälte noch in der Wärme, die schwefligsauren Alkalien machen sie sogleich grün, aber es bildet sich nicht plötzlich ein Niederschlag. Wenn die Lösung sich selbst überlassen wird, so zersetzt sie sich nach und nach, und die Zersetzung geht sehr rasch vorwärts, wenn man sie kocht; es bildet sich ein schwerer körniger, krystallinischer glänzender Niederschlag, welcher schön roth wie Cochenille ist. Wenn das schwefligsaure Alkali im Ueberschusse vorhanden ist, bleibt in der Flüssigkeit beinahe kein Kupfer zurück.

Dieser rothe Absatz ist etwas wasserhaltiges schwefligsaures Kupferoxydul, wie es schon Chevreul gezeigt hat. Erhitzt in einer Retorte, giebt dieses Salz Wasser, schweflige Säure und Kupferoxydul von ein wenig rötherer Farbe. Der Einwirkung der feuchten Luft ausgesetzt, verändert und verwandelt es sich in ein Gemisch von neutralem schwefelsaurem und basisch-schwefelsaurem Oxyd um. Es ist beinahe unlöslich in Wasser, aber es löst sich in schwefliger Säure, eben so lösen es Ammoniak und Salzsäure, aber Schwefelsäure, selbst verdünnt und ohne einwirkende Hitze, zersetzt es augenblicklich und bildet es in Oxydul, welches sich löst, und in metallisches Kupfer um. Dieses bleibt in der Form eines sehr feinen Pulvers zurück, das tief roth, aber ohne Glanz ist, unter dem

Polirstahl jedoch hie und da Flitter zeigt, die einen entschiedenen metallischen Glanz haben.

Das *Zinnchlorür* wird in der Kälte durch schwefligsaures Ammoniak gefällt, aber nicht vollständig; damit kein Zinn in der Flüssigkeit bleibt, muss man es kochen. Der kalt erhaltene Niederschlag ist ein basisch-schwefligsaures Salz von schöner weisser Farbe; bringt man aber dieses Salz eine hinreichend lange Zeit in kochendes Wasser, so verliert es seine Säure und es bildet sich in wasserfreies Oxydul von blassgelber Farbe aus. Man weiss durch die Versuche von Girardin, dass in gewissen Fällen die schweflige Säure Schwefel hervorbringt, wenn man sie auf das Chlorür dieses Metalles wirken lässt.

Das *weinsteinsaure Antimonoxyd-Kali*, Brechweinstein, wird nicht durch schwefligsaures Ammoniak getrübt, selbst wenn die Flüssigkeit sehr lange gekocht wird.

Zinkoxyd ist löslich in schwefliger Säure; wenn man die Lösung kocht, so lässt sie ein basisch-schwefligsaures Salz fallen, welches bei anhaltenderem Kochen sich zu zersetzen scheint, indem es immer weniger löslich wird. Die Zinksalze werden nicht durch schwefligsaures Ammoniak gefällt, selbst im Kochen nicht.

Das schwefligsaure Ammoniak zersetzt das *Quecksilberchlorid* völlig, wenn es erwärmt wird, es bildet sich Chlorür, welches sich in perlmutterglänzenden krystallinischen Blättern absetzt. Wenn man mit einer hinreichenden Menge schwefliger Salze zu kochen fortfährt, so wird hierauf das Chlorür alsbald grau, dann schwarz, und endlich reducirt es sich vollkommen. Das Quecksilber, welches anfangs eine graue voluminöse Masse bildet, vereinigt sich nach und nach, ohne jedoch Glanz anzunehmen. Um es in Kugelform zu bringen, muss man es bekanntlich mit Salzsäure erwärmen.

Salpetersaures Silberoxyd wird durch die schwefligsauren Alkalien gefällt, selbst durch schweflige Säure, so dass nur eine geringe Menge Silber in der Flüssigkeit bleibt. Der Niederschlag von dem schwefligsauren Salz ist körnig, schön weiss und dem Ansehen nach ganz dem Chlorür ähnlich. Er ist unlöslich in Wasser und beinahe unlöslich in schwefliger Säure, Essigsäure zersetzt ihn nicht, aber die starken Säuren entwickeln daraus schweflige Säure. Er löst sich leicht in

mmoniak. Wenn man ihn in Wasser kochen lässt, oder wenn an ihn auf einem Filter bei einer Temperatur von beinahe 0° trocknet, so verwandelt er sich in metallisches Silber d schwefelsaures Silberoxyd. Er reducirt sich vollständig d sehr leicht, wenn man ein schwefligsaures Alkali im Ueberhusse in das Wasser, worin er kochen soll, bringt.

Wenn man eine ammoniakalische Lösung von *Chlorsilber*, t schwefligsaurem Ammoniak vermischt, im Kochen erhält, so hlägt sich alles Silber als Metall nieder in der Gestalt eines eissen, etwas hellen matten Pulvers. Diess ist ein Mittel, sich lber in einem äusserst fein vertheilten Zustande zu verschaffen. isst man frisch gefälltes und feuchtes Chlorsilber in einer isung eines schwefligsauren Alkali's kochen, so zersetzt es h und wird zu metallischem Silber umgewandelt. Wenn eses Silber vollkommen rein werden soll, so muss man es mit mmoniak waschen.

Goldlösungen werden augenblicklich, selbst kalt, durch hweflige Säure und schwefligsaure Alkalien reducirt, die Flüsgkeit wird bläulich im durchscheinenden Lichte; lässt man sie chen, so fällt das Gold als braunes Pulver nieder.

Platinchlorid wird in der Wärme entfärbt, jedoch langsam. geschieht diess dagegen sehr schnell durch schwefligsaures ali oder Ammoniak, wenn die Lösung zuvor bis zum Kochen hitzt worden war. Setzt man keinen Ueberschuss an schwefsaurem Salz hinzu, so bleibt die Flüssigkeit hell, indem sie h vollständig entfärbt, aber im entgegengesetzten Falle bildet h ein weisser körniger Niederschlag, welcher bei dem Erlten sich vermehrt. Dieser Niederschlag, welcher wahrscheinh ein alkalisches Doppelchlorür ist, löst sich in einer grossen enge Wasser, besonders in der Wärme.

Sind die Lösungen des Platinchlorids kalt, so giebt ihre ischung unmittelbar einen körnigen gelben Niederschlag von atinalkalichlorür. Erhitzt man diesen Niederschlag in einer hwefligsaure Salze enthaltenden Flüssigkeit, so entfärbt und st er sich, und die Lösung, ist sie hinreichend concentrirt, sst bei dem Erkalten eine weisse körnige Substanz, von der eiter oben die Rede war, fallen.

Es folgen nun in Bezug auf die Analysen einige Schei-

dungen, welche sich von den oben auseinandergesetzten Fällen ableiten lassen.

Thon- und *Beryllerde.* Diese beiden Erden finden sich zusammen in dem Smaragd und einigen anderen Mineralien, und ihre Scheidung, um sich reine Beryllerde zu verschaffen, kommt häufig vor. Wenn alle beide in Schwefelsäure gelöst sind, kann man bald den grössten Theil der Thonerde fortschaffen, durch Bildung von Alaun, indem man eine hinreichende Menge von schwefligsaurem Ammoniak zu der concentrirten Lösung setzt. Hierauf giesst man in die abgegossene und mit Wasser verdünnte Flüssigkeit schwefligsaures Ammoniak im Ueberschusse und lässt sie, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt, kochen. Die Thonerde fällt vollkommen aus und die Glucinerde bleibt gelöst, welche man hierauf durch Ammoniak fällt. Statt dieses könnte man die beiden Erden durch Ammoniak fällen, sie im feuchten Zustande in schwefliger Säure behandeln, welche eine wie die andere löst, und dann bis zum völligen Ausscheiden der Thonerde kochen.

Thonerde und *Magnesia.* Man kann die Magnesia von der Thonerde auf dieselbe Art wie die Beryllerde ausscheiden.

Ytter- und *Beryllerde*, *Cer* und *Beryllerde.* Man trennt die Yttererde und das Cer von der Beryllerde ganz wie die Thonerde. Durch dieses Verfahren fand man eine beträchtliche Menge von Beryllerde in einer Probe von Yttererde, welche in dem Laboratorio der *École des Mines* aufbewahrt wurde und die aus einem Gadolinit erhalten war. Man weiss jetzt in der That, dass manche Gadolinite Beryllerde enthalten.

Thonerde oder *Yttererde* und *Eisen.* Man setzt zu der Lösung schwefligsaures Ammoniak, oder besser, man behandelt das feuchte Gemenge der Hydrate mit schwefliger Säure. Man lässt hierauf die Menge kochen; die Flüssigkeit, welche anfangs rothbraun war, entfärbt sich, so klein auch die Menge des Eisens sei, und lässt hierauf alle Thon- oder Yttererde fallen, das Eisen bleibt allein gelöst. Man muss jedoch einige Vorsichtsmaassregeln bei dem Filtriren beobachten, weil die Einwirkung der Luft die Bildung eines ockerartigen Absatzes herbeiführen könnte, der die Erde verunreinigt. Man lässt die Lösung in einem enghalsigen Kolben kochen, füllt hierauf, wenn sich keine schweflige Säure entwickelt, den Kolben beinahe ganz

mit kochendem Wasser und verschliesst ihn, man giesst die Flüssigkeit auf ein Filter, wenn sie ganz erkaltet ist, nimmt hierauf kochendes Wasser und beendigt so das Filtriren und Waschen. Enthält das Eisen etwas Phosphorsäure, so wird diese durch die Erde mit niedergerissen. Diess ist jedoch nicht mit der Arseniksäure der Fall.

Thon-, *Yttererde* und *Mangan, Kobalt* und *Nickel*. Man setzt zu der Lösung schwefligsaures Ammoniak, lässt sie kochen, und die Erden fallen allein nieder.

Zirkonerde, Titansäure und *Eisen* etc. Um einen Niederschlag von Zirkonerde oder Titansäure, welche eine kleine Menge Eisenoxyd enthält, zu reinigen, kann man nicht die directe Einwirkung von schwefliger Säure anwenden, weil diese Säure nur einen geringen Theil des Niederschlages auflöst und das Eisen nicht vollkommen ausscheidet. Man muss entweder das Eisen gleich in Schwefeleisen umwandeln, auf die schon anderwärts angezeigte Art, oder man muss schwefligsaures Ammoniak anwenden, was viel bequemer ist. Zu diesem Zwecke löst man den Niederschlag in Salzsäure, neutralisirt die Lösung so genau als möglich mit Ammoniak, setzt hierauf schwefligsaures Ammoniak hinzu, lässt sie kochen, bis sie sich nicht mehr trübt, filtrirt und wendet hierbei die nöthigen Vorsichtsmaassregeln an. Alles Eisen bleibt in der Flüssigkeit, und diese enthält weder Zirkon noch Titan.

Uran und *Eisen*, *Mangan*, *Kobalt*, *Nickel* oder *Zink*. Man trennt das Uran von allen diesen Metallen, wenn man die Lösung nach Zusatz von schwefligsaurem Ammoniak kochen lässt. Man könnte auch das Eisen davon abscheiden, aber das Eisen allein, indem man die beiden Metalle durch ein kohlensaures Alkali niederschlägt, den Niederschlag durch schweflige Säure auflöst und kochen lässt; alles Eisen bleibt in der Flüssigkeit. Wenn das Uran nur geringe Spuren Mangan, Kobalt, Nickel oder Zink enthält, so werden diese Metalle auf gleiche Weise entfernt und bleiben in der Lösung.

Chrom und *Eisen*. Um diese beiden Metalle von einander zu trennen, schlägt man sie durch Ammoniak oder kohlensaures Ammoniak nieder, behandelt den feuchten Niederschlag mit schwefliger Säure in geringem Ueberschusse; alles Eisen bleibt gelöst, eben so ein Theil des Chroms, und der Rest des Metalles

bildet ein reines basisch-schwefligsaures Salz. Man kocht die Lösung bis zur Entfärbung, und sie enthält jetzt nichts mehr als Eisen. Um dieses Metall hierauf zu fällen, verjagt man die schweflige Säure, sei es mit Hülfe von Schwefelsäure oder Königswasser, und setzt hierauf ein Alkali oder ein kohlensaures hinzu, oder besser, man fällt das Eisen, ohne das schwefligsaure Salz zu zersetzen, durch ein schwefelwasserstoffsaures Alkali.

Wenn eine Chromlösung zu gleicher Zeit eine hinreichende Menge Thonerde enthält, so wird das Chromoxyd durch diese Erde mit niedergerissen, wenn man sie durch schwefligsaures Ammoniak fällt. Daher muss man folgendes Mittel zur Scheidung des Eisens und Mangans vom Chrom anwenden. Sind die Metalle gelöst, so setzt man zu der Flüssigkeit die Lösung irgend eines Thonsalzes, Alaun z. B., bringt dann hierzu schwefligsaures Ammoniak, lässt sie kochen, bis sie sich zu trüben aufhört, filtrirt dann, und behält sie noch eine grüne Färbung, so setzt man von Neuem Alaun und schwefligsaures Ammoniak hinzu. Der Niederschlag enthält alles Chrom und alle Thonerde, ohne Beimischung eines andern Oxyds; behandelt man ihn mit kaustischem Kali in der Kälte, so löst er sich vollkommen, aber die Lösung lässt das Chrom bei Kochhitze fallen, und es bleibt nur Thonerde zurück.

Phosphorsaures Eisenoxyd. Man löst es in Salzsäure, setzt zu der Flüssigkeit schweflige Säure, schwefligsaures Ammoniak und eine hinreichende Menge Alaun, hierauf lässt man sie kochen, und die Thonerde fällt, indem sie alle Phosphorsäure enthält, nieder. Wäre zugleich Arsenik vorhanden, so bleibt dieses in der Lösung als arsenige Säure zurück.

Kupfer, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel und *Zink.* Setzt man überschüssiges schwefligsaures Ammoniak zu der Lösung dieser Metalle und lässt sie kochen, so fällt das Kupfer als rothes basisch-schwefligsaures und allein nieder. Man könnte dieses Mittel hauptsächlich anwenden, um die Analyse des Messings zu machen. Nachdem das Kupfer abgeschieden ist, würde man das Zink durch ein schwefelwasserstoffsaures Salz fällen.

Phosphorsaures oder *arseniksaures Kupfer.* Löst man diese Salze in Salzsäure und lässt die Lösungen mit schwefligsaurem Ammoniak kochen, so schlägt sich das Kupfer als rothes basisch-

schwefligsaures nieder, und es bleibt nur eine geringe Menge in der Flüssigkeit.

Phosphorsaures und *arseniksaures Blei* könnte auf dieselbe Weise analysirt werden, nachdem es zuvor in Salpetersäure gelöst wurde.

Zinn und *Eisen*. Man löst sie in Salzsäure, verdünnt sie mit Wasser, neutralisirt mit Ammoniak, setzt schwefligsaures Ammoniak hinzu. Alles Zinn fällt, und das Eisen bleibt in der Flüssigkeit gelöst.

Zinn und *Antimon*. Die beiden Metalle werden in concentrirter Salzsäure gelöst, man setzt dann Weinsteinsäure zur Lösung, verdünnt mit Wasser, setzt schwefligsaures Ammoniak hinzu und lässt kochen. Das Zinn fällt und Antimon bleibt gelöst.

Gold und *Kupfer*. Man könnte Gold von Kupfer durch die schweflige Säure trennen. Man lässt die Flüssigkeit kochen, das Gold würde sich zu Klümpchen vereinigen, die schweflige Säure würde sich entwickeln, und das Kupfersalz bliebe unangegriffen und würde blos etwas sauer durch die Bildung einer geringen Menge Schwefelsäure.

Gold und *Platin*. Das nämliche Mittel lässt sich bei der Analyse einer Verbindung von Gold und Platin anwenden.

V.

Ueber die Mittel, die Gegenwart der schwefligen Säure in Producten des Handels zu erkennen.

Von

M. J. FORDOS und A. GÉLIS.

(Journal de pharmacie et chim. Février 1843.)

Der Geruch der schwefligen Säure ist so ausgezeichnet, dass es überflüssig erscheinen könnte, neue Mittel, um ihre Anwesenheit zu erkennen, anzugeben; aber ohne Alles das zu wiederholen, was gegen die Reagentien gesagt worden ist, deren Genauigkeit keine andere Grenze habe als die grössere oder geringere Sensibilität des Geruchs, so haben wir beobachtet,

dass dieses Kennzeichen, ausgezeichnet in gewissen Fällen, um den Experimentator zu leiten, ganz unbrauchbar wird, wenn die schweflige Säure mit riechenden Stoffen gemengt ist. Jedoch hat die Gegenwart der schwefligen Säure in einigen, sei es in der Medicin oder in den Künsten angewandten Producten zu grosse Unannehmlichkeiten, als dass es nicht wichtig wäre, ein leichtes Mittel zu haben, um sie zu erkennen, oder sie wegzuschaffen. So gab 1836 Girardin der Industrie ein Mittel an, die Anwesenheit von schwefliger Säure in der käuflichen Salzsäure darzuthun.

Dieses Mittel ist leicht anzuwenden: man giesst in ein Glas 16 Gr. von der zu untersuchenden Säure, setzt hierauf 8 bis 12 Gr. durch die Luft nicht verändertes, ganz weisses Zinnsalz hinzu, rührt mit einem Glasstabe um und giesst hierauf, während man rührt, auf das Ganze zwei- oder dreimal so viel destillirtes Wasser. Wenn die Salzsäure nicht zu wenig schweflige Säure enthält, so wird sie nach dem Zusatz von Salz trübe, gelb, und sobald das destillirte Wasser hinzugesetzt worden ist, riecht man ganz deutlich die Schwefelwasserstoffsäure, und die Flüssigkeit nimmt eine braune Farbe an, indem sich ein gleichgefärbter Absatz bildet.

Dieser Process, welcher die Anwendung einer schon vor längerer Zeit von B. Pelletier angegebenen und seitdem von Hering studirten Reaction ist, wurde im Allgemeinen als sehr geeignet gefunden. In der That reicht es für das Bedürfniss der grössern Anzahl der Fabricanten aus, welche sich nur gegen schon beträchtlichen Menge schwefliger Säure schützen müssen. Die Chemiker sind weniger begünstigt, denn dieses Mittel, welches nach der Aussage des Erfinders selbst nur ein Hunderttheil des Gases angiebt, hört auf anwendbar zu sein, wo selbst die geringsten Spuren schwefliger Säure den Operationen schädlich sein können. Diess ist der Fall, wo die Salzsäure zu medicinischem Gebrauch oder zu wissenschaftlichen Untersuchungen angewandt wird; z. B. wenn man sie zu toxicologischen Untersuchungen oder zur Herstellung der gasigen Wässer benutzen will.

Wir hielten es daher für nützlich, ein empfindlicheres und zugleich leichter auszuführendes analytisches Mittel zu entdekken. Schon voriges Jahr waren wir Willens, zu diesem Zwecke

die sonderbare Reaction anzuwenden, welche wir entdeckten und welche sich jedesmal zeigt, wenn schweflige Säure mit Wasserstoffgas im Entstehungsmomente zusammengebracht wird. Es wird hinreichen, die Verfahrungsweise und die Versuche anzugeben, welche wir seitdem gemacht haben, um die Empfindlichkeit dieses neuen analytischen Verfahrens zu bestimmen.

Bei der Entwickelung des Wasserstoffgases durch die Metalle der dritten Reihe von Thénard ist die Reduction der schwefligen Säure unvermeidlich; so gering auch die Menge sein mag, es bildet sich stets Schwefelwasserstoffgas, und die Wirkung dieses Körpers auf die Bleisalze ist so ausgezeichnet, dass sie die Anwesenheit der kleinsten Spuren dieses Gases beweist. Das Verfahren hat keine Schwierigkeiten; man bringt in ein Fläschchen einige Stückchen reinen Zinks und setzt hierauf die zu prüfende Substanz hinzu. Wenn diese eine Säure ist, welche mit Zink Wasserstoffgas liefert, so reicht es hin, das sich entwickelnde Gas in Auflösung von basisch-essigsaurem Blei (*Extractum Saturni*) zu leiten. Ist die Substanz nicht sauer, so mischt man sie sogleich mit durch das 4- oder 5fache ihres Volumens an Wasser verdünnter Schwefelsäure, giesst hierauf das Gemisch in den Kolben und fängt das Gas gleichfalls in einer Lösung von essigsaurem Blei auf. Der einfachste Apparat reicht hierzu hin, ein kleiner Kolben und eine gebogene Glasröhre. Enthält die Substanz schweflige Säure, so bildet sich Schwefelwasserstoffgas und hierauf Schwefelblei; dieser Körper ist so unlöslich in der Bleilösung, dass die schwächste Spur hinreicht, um es zu färben.

Um eine Vorstellung von der Empfindlichkeit dieses Mittels zu geben, bereiteten wir eine Lösung von schwefliger Säure in Wasser, welche genau ihr Volumen an Gas enthielt. Es bedurfte 45—50 Tropfen dieser Lösung, welche mit 15 Gr. Salzsäure gemischt wurden, um die von Girardin angegebene Reaction zu erhalten, während ein einziger Tropfen dieser Mischung, welcher $\frac{1}{8}$ Cubikcentimeter schwefligsaures Gas enthielt, mit 15 Gr. durch Wasser verdünnte Säure gemischt, in essigsaurem Blei eine sehr deutliche Färbung hervorbrachte.

Dieses Verfahren ist in qualitativer Hinsicht um so schäzzenswerther, als es zur Erkennung der schwefligen Säure, in welcher Auflösung sie sich auch befinden möge, dient, hat aber

keinen Werth bei der quantitativen Analyse, ausgenommen f ganz geringe Mengen, weil, wenn schweflige Säure in der zu prüfenden Flüssigkeit sich in concentrirter Lösung befindet, ein Niederschlag von Schwefel stets die erste Wirkung des Zusammentreffens beider Gase ist und stets die Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas begleitet.

Wir haben als ein wahrscheinlich sehr leichtes Mittel, das Gemisch aus gasförmiger schwefliger Säure und Salzsäure zu bestimmen, folgende Methode vorschlagen hören. Man lässt in die Glocke, welche die Mischung enthält, eine hinreichende Menge Wasser, um die beiden Gase zu absorbiren, eintreten. Hierauf wird in die Lösung zertheiltes Eisen gebracht, wo dann Folgendes geschehen soll. Die schweflige Säure löst das Eisen ohne Entwickelung von Gas auf, Berthollet that diess 1789 zuerst dar; die Salzsäure bildet dagegen Eisenchlorür, während Wasserstoffgas entweicht, welches man messen kann. Da man weiss, dass Salzsäure die Hälfte ihres Volumens Wasserstoffgas enthält, so erhält man durch Verdoppelung des erhaltenen Volumens die ursprüngliche Menge der Salzsäure, und das Fehlende beträgt die schweflige Säure. Aber statt der als wahrscheinlich angegebenen Resultate erhält man ganz verschiedene. Dasselbe ist der Fall, wenn man in gewissen Verhältnissen es versucht, wie z. B.

55 Volumen Chlorwasserstoffgas,
18 Volumen schwefligsaures Gas.

Es entwickelt sich kein Gas, Eisenchlorür entsteht und löst sich in der Flüssigkeit auf, Schwefel setzt sich ab und verbindet sich nach Verlauf einiger Zeit mit dem Ueberschusse des in der Glocke enthaltenen Eisens.

Unsere Arbeit über die Reduction der schwefligen Säure in dem Marsh'schen Apparate macht dieses Resultat wahrscheinlich. In der That wirkt das Wasserstoffgas, statt sich zu entwickeln, auf einen Theil der schwefligen Säure, um Schwefelwasserstoffgas zu bilden, und dieses wirkt seinerseits auf einen andern Theil schwefliger Säure und giebt den von uns beobachteten Niederschlag von Schwefel. Das Verfahren, welches der Gegenstand unserer Note war, entscheidet auf eine sichere Art die Gegenwart oder Abwesenheit der schwefligen Säure, aber es kann nicht angeben, ob diese Säure in der zu prüfen-

den Substanz präexistirt hat, oder ob sie erst in Folge der Zersetzung einer schwefelsauren Verbindung entstanden ist. Um diese Angaben zu haben, bedarf es der Hülfe zusammengesetzterer Mittel, welche der Gegenstand einer andern Mittheilung sein werden.

VI.

Ueber die Löslichkeit des Schwefelantimons in Ammoniak.

Von

GAROT.

(Journal de pharm. et chim. Février 1843.)

Bis jetzt betrachteten die ausgezeichnetsten Pharmakologen das Schwefelantimon unserer Officinen als vollkommen unlöslich in Ammoniak. In Folge dieser Meinung schlagen Guibourt, Soubeiran und Lecanu in ihren Pharmakopöen vor, diese Schwefelverbindung mit Ammoniak zu behandeln, um das Schwefelarsen, welches sie bisweilen enthält, wegzunehmen. Aus meinen Versuchen, welche ich mittheilen will, geht hervor, dass man in einen grossen Irrthum verfallen würde, wollte man als Schwefelarsenik das rothe Product betrachten, welches bei Verdunstung des Ammoniaks erhalten wird, das einige Zeit in Berührung mit dem Schwefelantimon gewesen ist, und dass man nothwendig ein anderes Verfahren einschlagen muss, um dieses Product rein zu erhalten.

Die Umstände und die Veranlassung, welche mich zu diesen Versuchen führten, waren folgende:

Pillen, welche ich aus einem Schwefelantimon gemacht hatte, das schon in mehreren Fällen und ohne Unannehmlichkeiten gebraucht worden war, erregten bei einer sehr reizbaren Person heftige Coliken. In der Voraussetzung, dass dieses Schwefelmetall arsenikhaltig sei, verwarf ich es sogleich und ersetzte es durch das Schwefelantimon aus der Auvergne, welches als das reinste betrachtet wird. Nachdem ich es mit Wasser zerrieben und nach der Angabe des Codex getrocknet hatte, behandelte ich es der grössern Sicherheit

wegen und zu zwei Malen mit Ammoniak, welches alsbald eine gelbe Farbe annahm. Nachdem es mehrere Tage in Berührung damit gestanden hatte, filtrirte ich es, liess es verdunsten und erhielt eine krystallinische Masse, ungefähr 2 p.C. des angewandten Schwefelmetalles betragend, von schöner rother Farbe, mit dem Ansehen von Quecksilberoxyd. Da ich diesen Körper für Schwefelarsenik hielt, so machte ich meinem Collegen Dubail darüber Vorwürfe, welcher mir das Schwefelantimon geliefert hatte, bis ich endlich, um mehr Gewissheit über dieses Product zu erhalten, mich an meinen Freund Soubeiran wandte. Aus den Versuchen, welche wir zusammen in der Centralpharmacie machten, ergab sich, dass, nachdem wir es mit salpetersaurem Kali geglüht, mit Schwefelsäure behandelt hatten u. s. w., wir selbst mit dem Marsh'schen Apparat keine Spur von Arsenik entdecken konnten; die Substanz bestand ganz aus Schwefelantimon.

Zur grössern Sicherheit und um den so eben erwähnten Versuch zu bestätigen, wiederholte ich die Versuche mit reinem Schwefelantimon, das in der Centralpharmacie aus Antimon, welches von Brechweinstein herrührte, gemacht worden war, und ich erhielt das nämliche Resultat. Ich nahm von mehreren meiner Collegen verschiedene Proben von Schwefelantimon, und alle lieferten mir mehr oder weniger rothes Schwefelmetall bei der Verdunstung des Ammoniaks.

Woher kann diese Verschiedenheit in meinen Resultaten, und diese sind leicht festzustellen, und in den von den Chemikern erhaltenen kommen, welche die Unlöslichkeit des Schwefelantimons in Ammoniak angegeben haben? Diess beruht nur auf der Beschaffenheit selbst und der Bereitung dieses Schwefelantimons in den Fabriken. Capitaine hat in einer Arbeit über das Antimon, veröffentlicht im *Journal de Pharmacie, Tome XXV. p. 521,* schon bekannt gemacht, dass Schwefelantimon im gelatinösen Hydratzustande in Ammoniak löslich ist. Wenn nun das krystallisirte Schwefelantimon durch Wasseraufnahme in Ammoniak löslich wird, so würde es nicht unmöglich sein, dass eine Verschiedenheit in der Menge des Schwefels zu dem Antimon ihm diese Eigenschaft entziehe. Gewiss ist aber, dass alle Proben von Schwefelantimon, welche ich untersucht habe, einen unlöslichen, mehr oder we-

niger beträchtlichen Rückstand von ungelöstem Schwefelmetall zurückgelassen haben. So lösten 1000 Theile Ammoniak

von reinem Schwefelantimon 50 p. C.,

von Schwefelantimon aus der Auvergne 62 p. C.

Der Kermes jedoch löst sich beinahe ganz in 600 Theilen Ammoniak.

Nach den oben erwähnten Versuchen würde die Behandlung durch Ammoniak schwerlich hinreichend sein, um das Schwefelantimon vom Schwefelarsenik, welches dasselbe enthält, zu reinigen. Es ist wenigstens zweifelhaft, wenn man bedenkt:

dass 1 Theil Operment zur Lösung 200 Theile Ammoniak bedarf;

dass 1 Theil Realgar 400 Theile bedarf, und dass die Lösung nicht vollkommen ist;

und dass endlich das Schwefelantimon in Ammoniak eben so löslich ist als das Schwefelarsenik.

Wenn man, anstatt sogleich das Ammoniak, welches man in Berührung mit dem Schwefelantimon gelassen hat, abdampfen zu lassen, es einige Zeit der Luft aussetzt, so wird die Flüssigkeit bald milchig und lässt nach Verlauf einiger Tage einen weissen Niederschlag, aus Antimonoxyd und Schwefel bestehend, fallen.

Ich glaubte diese Reaction benutzen zu können, um das Schwefelarsenik in der zurückbleibenden Flüssigkeit zu entdecken. Ich machte zu diesem Zwecke drei ammoniakalische Lösungen, die 1. von Schwefelarsenik, die 2. von reinem Schwefelantimon, die 3. aus einem Gemisch von beiden ersteren, und liess jede einige Tage an der Luft stehen. Die Antimonlösung trübte sich zuerst, dann die arsenikhaltige Antimonlösung, endlich die Schwefelarseniklösung erlitt keine Veränderung.

Als nach dem Filtriren die Luft keine weitere Einwirkung auf die Flüssigkeiten hatte, sättigte ich das zurückbleibende Ammoniak mit Salzsäure und erhielt: in der Lösung von Schwefelarsenik einen reichlichen gelben Niederschlag;

in dem arsenikhaltigen Schwefelantimon einen gelben Niederschlag, in Verhältniss zu der geringen Menge des zugesetzten Schwefelarseniks;

endlich in der von Schwefelantimon eine kaum bemerkbare

weissliche Trübung. Hiernach reicht es hin, um sich zu versichern, ob Schwefelantimon Schwefelarsenik enthält, jenes mit Ammoniak zu behandeln, zu filtriren, die Flüssigkeit in Berührung mit der Luft zu lassen, bis sie sich nicht mehr trübt, von Neuem zu filtriren und mit Salzsäure zu sättigen; erhält man einen gelben Niederschlag, so ist kein Zweifel, dass das fragliche Schwefelantimon Schwefelarsenik enthält.

Um jedoch ein gültiges Resultat zu erhalten, würde es nicht bedürfen, die Flüssigkeiten durch Verdunstung zu concentriren; in der That, alles Antimonoxyd wird nicht durch das Aussetzen an die Luft aus der Flüssigkeit entfernt, ein Theil des Oxyds bleibt immer noch gelöst, wahrscheinlich in dem Zustande einer Verbindung mit Ammoniak, denn es wird nicht durch Sättigung mit Salzsäure niedergeschlagen, so lange die Flüssigkeit verdünnt ist, während blos das Schwefelarsenik sich absetzt.

Concentrirte man dagegen die Flüssigkeit, so würde das anfangs gelöst gebliebene Antimonoxyd, indem es mit dem Schwefelarsenik niederfällt, die Farbe des Niederschlages verändern, besonders wenn nur eine kleine Quantität Schwefelarsenik gelöst war.

Ich zweifle nicht, dass unter geschickteren und im Experimentiren geübteren Händen dieses so verschiedene Verhalten der beiden ammoniakalischen Lösungen von Schwefelarsenik und Schwefelantimon mit Vortheil als ein Mittel einer genauen Analyse angewandt werden kann.

VII.

Ueber die Metallsäuren.

Von

E. FRÉMY.

Vierte Abhandlung.

(Journal de pharm. et chim. Février 1843.)

Die Untersuchung, welche ich über die Metallsäuren angestellt habe, musste mich nothwendig auch auf die Antimonsäure führen.

Die neuen Eigenschaften, welche diese Säure mir darbot, geben ihr keinen unbedeutenden Platz unter den am besten charakterisirten Metallsäuren. Das Studium der antimonsauren Salze liess mich eine Eigenschaft entdecken, welche der analytischen Chemie und der Industrie nützlich werden kann; ihrer Wichtigkeit wegen theile ich sie sogleich mit.

Jedermann kennt die Schwierigkeit, ein Natronsalz, wenn es mit Kali gemengt ist, zu erkennen.

Die pecuniären Vortheile, welche die Anwendung der Natronsalze statt der Kalisalze bringt, hat einen Betrug in der Industrie geschaffen, welcher darin besteht, unter dem Namen von Kalisalzen Salze zu verkaufen, welche beträchtliche Mengen Natronsalz enthalten. Dieser Betrug kann unangenehme Folgen für die Industrie haben, denn bei Fabrication gewisser Gegenstände, als des Krystallglases, der Seifen, des chlorsauren Kali's, des Blutlaugensalzes, ist die Anwesenheit des Natronsalzes in den Kalisalzen stets schädlich.

Es wäre daher wichtig, ein Reagens zu kennen, welches die Eigenschaft hätte, das Natron niederzuschlagen, ohne das Kali einzuschliessen, und welches demnach in einem Kalisalze die Gegenwart von Natronsalz bewiese.

Dieses Problem glaube ich gelöst zu haben und will es hier mittheilen.

Um die Vortheile des neuen Reagens schätzen zu können, welches ich zur Erkennung des Natronsalzes vorschlage, muss ich kurz die neuen Resultate, welche mir das Studium der Verbindungen der Antimonsäure mit den Basen geliefert hat, erwähnen.

Man weiss, dass Berzelius in seiner ausgezeichneten Untersuchung über die Antimonsäure schon eine Verbindung der Antimonsäure mit dem Kali bekannt machte, die er als ein neutrales antimonsaures Salz betrachtete, aus 1 Aeq. Antimonsäure und 1 Aeq. Kali bestehend.

Ich habe die Erfahrung gemacht, dass die Antimonsäure ausserdem noch eine andere Reihe von Verbindungen bilden kann, welche 1 Aeq. Säure auf $1\frac{1}{2}$ Aeq. Basis enthalten. Diese Verbindungen werden erhalten, wenn antimonsaure Salze der ersten Classe mit einem Ueberschusse an Basis geglüht werden.

Es giebt ausserdem eine andere Classe von Salzen, welche aus 1 Aeq. Antimonsäure mit 2 Aeq. Basis bestehen.

Es giebt also drei Reihen von antimonsauren Salzen, welche durch folgende Formeln repräsentirt werden:

$$SbO_5, MO; \; SbO_5, 1\frac{1}{2}MO; \; SbO_5, 2MO.$$

Die Antimonsäure muss daher zu der Classe von Säuren gestellt werden, welche mit den Basen verschiedene Reihen von Salzen, wie die Phosphorsäuren, Zinnsäuren, bilden können. Diese Annäherungen werden besonders interessant, wenn man die Einzelheiten meiner Versuche kennt, ich werde in einer besondern Arbeit die vollständige Geschichte der Metallsäuren darstellen.

Ich werde jetzt meine Untersuchung über die Verbindungen der Antimonsäure mit den Basen, wodurch ich den Vorgang der Fällung des Natrons aus seiner Lösung kennen lernte, beschreiben.

Wenn man antimonsaures Kali, welches man durch Schmelzen von Antimonsäure mit einem Ueberschusse von Kali erhalten hat, mit einem gelösten Natronsalze behandelt, so bildet sich ein krystallinischer unlöslicher Niederschlag von antimonsaurem Natron.

Um die Empfindlichkeit und die Vortheile dieses Reagens zu erkennen, habe ich es folgenden Prüfungen unterworfen.

Die Versuche wurden mit krystallisirtem antimonsaurem Kali gemacht, das aus der zweiten und dritten Reihe war und demnach zur Formel SbO_5, $1\frac{1}{2}MO$ oder SbO_5, $2MO$ hatte.

Ich sah alsbald, dass das antimonsaure Kali in einer Flüssigkeit sehr leicht die Anwesenheit von $\frac{1}{350}$ Natronsalz erkennen lässt. Der Niederschlag von antimonsaurem Natron bildet sich nur nach einigem Schütteln.

Ich habe mich überzeugt, dass das antimonsaure Natron, welches niederfällt, vollkommen rein ist und niemals Kalisalz enthält.

Ich musste die Wirkung des Wassers auf das krystallisirte antimonsaure Kali untersuchen und habe gesehen, dass die Auflösung dieses Salzes, mit einer grossen Menge Wasser versetzt, niemals unlösliche Verbindungen liefert. Also kann der Niederschlag, welchen das antimonsaure Kali in einem Natronsalze liefert, nicht einer Zersetzung, welche das Kalisalz im Wasser erfahren könnte, zugeschrieben werden.

Ich habe ausserdem gefunden, dass das antimonsaure Natron in einem grossen Ueberschusse von kohlensaurem Kali ein wenig löslich ist.

Wenn es sich jedoch darum handelt, die Anwesenheit von Natronsalz in kohlensaurem Kali zu erkennen, so war es nicht nöthig, das Salz durch eine Säure zu sättigen. Denn ich habe 1 Gr. kohlensaures Natron mit 100 Gr. vollkommen reinem kohlensaurem Kali gemischt und habe leicht die Anwesenheit des Natronsalzes in der Lösung erkannt, indem ich sie mit antimonsaurem Kali behandelte. In diesem Falle allein bildet sich der Niederschlag nicht sogleich. Die erwähnten Thatsachen zeigen, dass man mit Vortheil das antimonsaure Kali zur Erkennung eines Natronsalzes anwenden kann. Es kommt blos auf den Versuch an, zu bestimmen, ob das antimonsaure Kali der chemischen Analyse grosse Dienste erweisen wird und ob man dieses Reagens zur Niederschlagung des Natrons und zur Bestimmung seiner Menge anwenden kann. Ich muss jedenfalls hier erwähnen, dass ich mich des antimonsauren Kali's schon bedient habe, um die Menge des Natrons in einer mir schon nach ihrer Zusammensetzung bekannten Flüssigkeit zu bestimmen, und dass ich bei einigen Analysen zu Resultaten gelangte, deren Genauigkeit meine Erwartungen übertraf. Ich hatte Sorge, in diesem Falle mit nicht sehr alkalischen Flüssigkeiten zu arbeiten, welche die vollkommene Fällung des Natrons verhindern; bei einigen Fällen, welche genauer anzugeben mir nicht möglich ist, habe ich gesehen, dass das Natron nur unvollkommen ausgefällt war.

Dieses sind die Thatsachen, welche ich mittheilen wollte. Verbindet man sie mit dem sinnreichen Verfahren, welches Gay-Lussac zur Erkennung eines Gemisches von Chlorkalium und Chlornatrium vorgeschlagen hat, und mit den wichtigen Versuchen von Magnus über die Ueberjodsäure, so kann man sagen, dass die Fabricanten mit Leichtigkeit die Anwesenheit von Natron im Kali erkennen und sich vor diesem Betrug schützen können.

In einer nächsten Mittheilung werde ich die Verbindungen prüfen, welche das Antimonoxyd und die antimonige Säure mit den Basen bilden, und ich werde die einzelnen Vorsichtsmaass-

regeln, welche man bei der Bestimmung der Natronsalze durch antimonsaures Kali beobachten muss, angeben.

VIII.

Ueber die Düngerarten und ihren verhältnissmässigen Werth.

Von

BOUSSINGAULT und PAYEN.

Erste Abhandlung.

(Annales de chim. et phys. Troisieme Série. t. 3. 1841. p. 65.)

Die Landwirthe nehmen schon seit langer Zeit an, dass der wirksamste Dünger von animalischen Stoffen herrühre und dass der Hauptunterschied zwischen diesen Stoffen und denjenigen, welche unmittelbar von Vegetabilien abstammen, in der Stickstoffmenge beruhe *).

Die Fortschritte der Wissenschaft in der letzten Zeit bestätigen nicht nur diese Ansicht, sondern sie erlauben auch, einige über dieses Grundprincip erhobene Zweifel zu widerlegen, denn sie zeigen, wie nothwendig zur Entwickelung der Pflanzen der Stickstoff sei.

Man betrachtete nämlich unlängst die ersten, an Stickstoff oft sehr reichen Producte der faulenden thierischen Ueberreste als der Vegetation schädlich und gab deshalb dem verrotteten Dünger und den nach einer langen Zeit in erdige Substanzen umgewandelten thierischen Stoffen den Vorzug **).

---

*) Man liest in einer neulich von Julien ausgegangenen Mittheilung, dass nach sehr alten praktischen Anleitungen den Chinesen die Nützlichkeit der Excremente und Abfälle von Thieren bekannt ist; so sammeln sie mit einer kleinlichen Sorgfalt den Urin und die festen Excremente in kleinen, längs der Strasse hierzu aufgestellten Gefässen. Die Greise, Weiber und Kinder beschäftigen sich damit, diesen Dünger zu verdünnen und die Pflanzen mit der gehörigen Portion zu versehen. Sie sammeln zu gleichem Zwecke die von den Barbieren abgeschnittenen Haare.

**) Gegen Ende des vorigen Jahrhunderts sagte einer unsrer gelehrten Landwirthe, Bosc, unter dem Artikel *Dünger* p. 70 des *Dic-*

Andererseits, indem man als die hauptsächlichste Nahrung der Pflanzen den Kohlenstoff annahm, welcher von der atmosphärischen Luft oder dem Dünger geliefert wird, so schätzte man überhaupt in den letzteren Substanzen diejenigen Producte, welche sowohl Kohlenstoff als besonders Ulminsäure liefern können. Diese Theorie, welche noch in mehreren gelehrten Werken aufgestellt ist, hat dahin geführt, den Torf- und erschöpfte Dammerde, welche gerade arme Düngungsmittel sind, wenn man sie nicht durch eine animalische Substanz, welche reich an Stickstoff ist, umändert, als ausgezeichnete Düngemittel zu betrachten. Man war endlich zweifelhaft, ob die stickstoffhaltigen Producte des Düngers durch ihre reizende Wirkung oder durch Erzeugung zur Assimilirung tauglicher Verbindungen nützlich wären.

Eine 1825 von der *Société royale et centrale d'agriculture* aufgestellte Preisfrage führte zur Lösung des ersten Theiles dieses Problems, da man fand, dass auch die zum Faulen geneigtesten animalischen Excremente zur Düngung der Erde angewandt werden können, ohne dass ein Abgang vorher stattfindet, unter der einzigen Bedingung, dass man die Wirkung der Fäulniss verlangsamt und so die Auflösung und Entwickelung der stickstoffhaltigen Substanzen mit dem Wachsthume der Pflanzen, welche sie absorbiren sollen, in Verhältniss setzt.

Was die Frage betrifft, welche Rolle die stickstoffhaltigen Substanzen bei der Ernährung der Vegetabilien spielen, so war diese grösstentheils beantwortet, sowohl durch die Auffindung eines allgemeinen Gesetzes, welches allen jungen Organen der Pflanzen, d. h. allen denjenigen Theilen, welche eine schnelle Entwickelung zeigen, endlich den Substanzen, welche in den Canälen des aufsteigenden Saftes enthalten sind, eine an Stickstoff reiche Elementarzusammensetzung zuschreibt, als auch durch die analytische Nachweisung der Mengen Stickstoff, welche

---

tionnaire d'agriculture, dass man, um das Fleisch der gefallenen Pferde anzuwenden, dieses faulen und während mehrerer Jahre sich in erdige Theile verwandeln lassen müsse; aber man begreift wohl, dass dann die meisten stickstoffhaltigen Producte der Fäulniss in der Luft zerstreut werden müssen.

die Pflanzen aus der atmosphärischen Luft aufnehmen und welche um so bedeutender sind, je mehr die Cultur den Boden verbessert.

Jeder von uns war durch verschiedene Ansichten zu den nämlichen Resultaten gelangt, wir waren so glücklich, in diesen Versuchen und in dem Beifalle der Landwirthe die Bestätigung unserer Ansichten zu finden, und daher schien es uns passend, unsere Anstrengungen zu vereinigen, um das Werk, an dem wir bis jetzt getheilt gearbeitet hatten, gemeinschaftlich zu verfolgen.

Bevor wir die Resultate unserer Analysen auseinandersetzen, wollen wir einige allgemeine Betrachtungen vorausschikken, um die Charaktere und den Werth der numerischen Angaben besser auseinandersetzen und gewisse scheinbare Anomalien erklären zu können.

Zuvörderst ist es für uns wichtig, hier zu wiederholen, dass die Erscheinungen der Pflanzenernährung, in Bezug nämlich auf die Structur und physiologische Thätigkeit ihrer Organe, in der Absorption gelöster oder gasförmiger Substanzen bestehen; diese Erscheinungen sind also nicht so verwickelt, wie diess bei der Ernährung der Thiere der Fall ist, wo sie durch den Einfluss des physischen Zustandes der angewandten Nahrungsmittel modificirt werden.

Die Beschaffenheit und die Menge des für die Pflanzen anwendbaren Düngers kann daher zwischen sehr ausgedehnten Grenzen variiren, wenn sie nur ihre gasförmigen oder löslichen Producte in einer der Zeit und der gegebenen Oberfläche entsprechenden Menge abgeben.

Es würde also, alles Uebrige gleich gesetzt, ein Dünger, der sich vollkommen in seine gasförmigen und löslichen Producte zersetzen kann, im Verlauf von einem einzigen Jahre auf die erste Ernte eben so viel Einfluss ausüben als die fünffache Quantität eines andern Düngers, dessen vollkommene Zersetzung erst in fünf Jahren erfolgt, aber diese würde in einer fünffach mehr betragenden Zeit diese nützlichen Producte erzeugen.

Die Dauer des Düngers, welche häufig von der Cohäsion und Unlöslichkeit der organischen Substanzen abhängt, muss daher einer genauern Betrachtung unterworfen werden. Dieser

für die Landwirthe wichtige Gegenstand zeigt zugleich die Uebereinstimmung zwischen den analytischen Resultaten des Laboratoriums und den Erfolgen der praktischen Landwirthschaft in solchen Fällen, wo diese Uebereinstimmung zweifelhaft schien.

Es kann daher zuweilen vortheilhaft erscheinen, den Dünger zu verändern, sei es, indem man seine Zersetzung beschleunigt, oder sie verzögert, damit die Producte besser nach dem Bedürfnisse der Pflanzen vertheilt werden. Wir erwähnen hier einige beachtungswerthe Beispiele, wir erinnern an die günstigen Umstände, welche bei den Rückständen der Zuckerraffinerien die Wirkung des Blutes verfünffachen, und an die desinficirenden Substanzen, welche analoge Resultate in ihrer Anwendung auf zu leicht faulende Substanzen hervorbringen. Betrachten wir die nächsten Veränderungen, welche die animalischen Stoffe durch die Fäulniss erleiden, so nehmen wir an, dass von allen Stoffen diejenigen zur Production von Dünger am vortheilhaftesten sind, welche die grösste Menge löslicher oder gasförmiger Producte liefern.

In der That, der Gehalt an Stickstoff in einer organischen Substanz reicht nicht allein hin, um sie als Dünger zu charakterisiren, z. B. die Steinkohle enthält beträchtliche Mengen Stickstoff, und doch ist ihr Einfluss auf den Boden als Dünger für absolut Null zu halten. Nämlich diese Substanz kann durch die Einwirkung der atmosphärischen Reagentien keine faulige Gährung erleiden, deren Endresultat die Production von Ammoniaksalzen und anderen stickstoffhaltigen Substanzen ist.

Die Wirksamkeit der Ammoniaksalze in dem Dünger ist heut zu Tage von den Chemikern anerkannt, welche ihre Aufmerksamkeit auf die Agricultur gewandt haben, ihre Ansichten sind auf die von der Praxis bestätigten und völlig bewiesenen Thatsachen begründet. So ist der faulende Urin, wie es allgemein bekannt ist, ein sehr wirksames Düngungsmittel, da das Product des faulenden Urins fast allein kohlensaures Ammoniak ist.

Der Guano, dieser so kräftige Dünger, welcher seit Jahrhunderten den unfruchtbaren Boden von Peru düngt, besteht fast allein aus Ammoniaksalzen.

Indem wir die Wichtigkeit und unbedingte Nothwendigkeit der stickstoffhaltigen Substanzen in dem Dünger anerkennen, sind

wir weit entfernt, diese Stoffe für die einzigen zur Verbesserung des Bodens tauglichen zu halten. Es ist gewiss, dass verschiedene Alkalien und Erdsalze zur Entwickelung der Pflanzen unentbehrlich sind.

Daher betrachten wir als Nahrungsmittel die organischen und unorganischen Körper, welche die aus dem Organismus ausscheidenden Substanzen derselben Art ersetzen und wiederherstellen.

Die organischen, nicht stickstoffhaltigen Grundstoffe spielen ohne Zweifel keine passive Rolle bei der fruchtbringenden Eigenschaft des Düngers, aber mit wenig Ausnahmen sind die festen Basen, das Wasser oder seine Elemente und der Kohlenstoff überflüssig in verschiedenen Düngerarten enthalten, sie bilden den grössern Theil der Halme und anderer Abfälle bei der Ernte, ihr Uebermaass kann selbst schädlich werden. Das Element, dessen Menge am kleinsten ist, ist der Stickstoff. Er ist ausserdem dasjenige, was sich am schnellsten durch die Zersetzung der organischen Körper von quaternärer Zusammensetzung entwickelt, eine Zersetzung, welche, um die Umbildung der nicht stickstoffhaltigen Substanzen hervorzurufen, sehr nothwendig ist; aus diesen Gründen betrachten wir ihn als den Hauptgrundstoff, dessen Gegenwart darzuthun sehr wichtig ist und dessen Menge nach unserer Meinung den verhältnissmässigen Werth der Düngersorten und ihre Aequivalente untereinander bestimmt.

Praktische Erfahrungen sind genug da, um diese bekannten wissenschaftlichen Thatsachen und die darauf gegründeten Ideen zu bestätigen; man weiss bestimmt, dass der reichste Dünger, d. h. derjenige, welcher den höchsten Kaufpreis hat und am weitesten versendet wird, aus sehr stickstoffhaltigen Substanzen besteht; solchen Dünger liefern die Membranen des Fettgewebes, die Abfälle von Haaren, Wolle, Seide, Federn, die Hornabfälle und das Blut, welche getrocknet dem 32- bis 50-fachen Werthe ihres Gewichtes an Normaldünger gleich sind.

Unsere Versuche, welche diese Abhandlung enthält, werden zugleich das Mittel zeigen, durch das Sammeln gewisser schädlicher Insecten einen neuen, sehr reichen Dünger zu bereiten, dessen Anwendung dem Landwirthe doppelten Nutzen bringen würde.

Gewisse Düngerarten, welche mit Recht geschätzt werden, enthalten in der That nur sehr schwache Spuren von stickstoffhaltigen Substanzen, aber sie sind beinahe ganz frei von organischen, nicht stickstoffhaltigen Körpern; unter diese Zahl gehören die organisirten Körper, welche, mit kohlensaurem Kalk überzogen, ungeheure Lager im Meere bilden und unter dem Namen *Merl* mit vielem Nutzen durch die geschickten Landwirthe in der Gegend von Morlaix angewandt worden sind.

Der animalische Dünger befruchtet den Boden, indem er die stickstoffhaltigen Substanzen, welche den vegetabilischen Ueberresten entzogen sind, ersetzt. Der flamändische Dünger versieht von selbst alle Jahre diese Rolle und bringt jährlich sehr reichliche Ernten hervor, ohne dass jemals der Boden unthätig gelassen würde. Es sind daher die Düngerarten um so mehr werth, je grösser die Menge der organischen stickstoffhaltigen Substanzen ist und diese Menge überhaupt verhältnissmässig die der organischen, nicht stickstoffhaltigen Substanzen überwiegt, endlich wenn die Zersetzung der quaternären Verbindungen stufenweise vor sich geht und den Fortschritten der Vegetation folgt. Die Resultate der zahlreichen, von uns ausgeführten Analysen, deren Details in dieser Abhandlung verzeichnet sind, erstrecken sich auf 95 Substanzen und sind in den beiden Tabellen zusammengestellt, wo auch die Elemente aufgezählt sind, welche als Basis unserer Berechnungen gedient haben.

Die erste Tabelle giebt die Thatsachen und die Beobachtungen, eben so den Reichthum oder den Gehalt des Düngers, welcher mit frischem oder trocknem Stalldünger verglichen ist, an. Die zweite Tabelle, ohne alle Beobachtungszahlen, zeigt in Betracht jeder Substanz zwei Zahlenreihen, welche die Aequivalente des Düngers angeben, das heisst die Gewichtsmenge von jedem derselben, welche 100 Th. Stalldünger entspricht, 1) im trocknen Zustande und 2) im gewöhnlichen feuchten.

Theoretische und praktische Beobachtungen über die wichtigsten untersuchten Düngerarten.

Stalldünger.

Von diesem Dünger, welcher so allgemein in der Landwirthschaft benutzt wird, kosten 100 Kgr. 60—75 Centimen

bis 1 Franc; man kann einen ähnlichen Dünger zu niedrigerem Preise in Städten bekommen, besonders kostet der Transport, wenn er durch zurückkehrende Wagen geschieht, sehr wenig, er kommt in diesem Falle 45—60 Centimen zu stehen. Jeder kann daher nach den Localumständen den Preis des Düngers mit dem der anderen vergleichen.

Es ist häufig vortheilhaft, den Dünger frisch auf mehr oder weniger festen Boden anzuwenden, denn seine Wirkung ist um so grösser, je weniger er verloren hat, und ausserdem verbessert er den Boden durch die Vertheilung, welche vor seiner Zersetzung bewirkt wird *).

Man nimmt im Allgemeinen an, dass der durch Maceration in Gruben zersetzte Dünger, der so viel als möglich vor den die Gährung begünstigenden Einflüssen geschützt ist, für den leichten Boden gleichzeitig eine hygroskopische Substanz, die den Boden verbessert, und die zur Vegetation nützlichen Nahrungstheile darbietet.

Der Stalldünger, von dem wir eben sprechen und den wir als Normaldünger betrachten, ist ein Gemisch von Excrementen der Pflanzenfresser und Streu. Bevor wir genauer auf die verschiedenen gemischten Düngerarten eingehen, wollen wir insbesondere von den Düngerarten sprechen, welche von vegetabilischen, in ihre Mischungen gewöhnlich eingehenden Abfällen herrühren.

Stroh.

Die Producte, welche mit diesem Namen bezeichnet werden, sind in ihrer Qualität sehr verschieden, sowohl nach der Pflanze, von der sie abstammen, als auch nach dem Alter, in welchem diese geerntet wurde. In dieser Hinsicht zeigen die Resultate der Analyse, welche vollkommen mit den Beobachtungen der Praxis übereinstimmen, als auch die von der Pflanzenphysiologie angenommenen Thatsachen, dass das Stroh um

---

*) Der Stalldünger, auf welchen sich unsere Untersuchung besonders erstreckt, ist Dünger, welcher zur Hälfte verrottet ist; das Stroh ist noch nicht ganz zersetzt, es ist nur erweicht und faserig geworden.

so reicher an stickstoffhaltiger Substanz ist, je weniger reif die Körner sind.

Wir haben verschiedenes Stroh, das zu der Zeit abgemähet war, wo die reifen Körner wieder ausgesäet werden können, untersucht, eben so haben wir jung geschnittenes Stroh zum Vergleich mit dem ältern analysirt. Endlich haben wir bei einigen Sorten die Zusammensetzung des obern jüngern Theils für sich untersucht; man wird bemerken, dass dieser viel reicher an Stickstoff ist als die untere Partie.

Man weiss, dass im Allgemeinen in der Landwirthschaft eine grosse Menge Stroh als Nahrungsmittel für die Thiere angewandt wird, dass beinahe täglich ein Theil zur Streu benutzt wird, und diese, selbst wider den Wunsch des Landwirthes, sich oft vermehrt, besonders wenn die Jahreszeit vorwärts schreitet, denn sowohl die Feuchtigkeit, welche den Schimmel erzeugt, als auch die Trockenheit, welche das Stroh hart macht, verhindern, es als Futter für die Thiere anzuwenden.

In allen Fällen wird das Stroh, es mag nun so verwandt oder zum Häuserdecken benutzt worden sein, direct oder indirect Dünger, und es ist nützlich, seine Kraft unter diesem Verhältnisse vergleichen zu können. Zwar sind einige Stroharten, auf dem Felde gedroschen, zur Viehfütterung oder zum Unterackern als Dünger zu holzig; diese werden entweder weggeworfen oder verbrannt, es würde aber nützlich sein, sie durch eine Maceration in Düngerjauche zu erweichen und hierauf sie auf das Feld auszubreiten, ausserdem kann ihr Gehalt oder Reichthum an Stickstoff als Basis für die Berechnung der Landwirthe dienen. Man wird bei der Betrachtung der Tabellen bemerken, dass die als Dünger betrachteten Stroharten nach der Analyse in folgender Reihe stehen: 1) Erbsenstroh*), 2) Linsenstroh, 3) Hirsestroh, 4) Buchweizenstroh, 5) Haferstroh, 6) Weizenstroh, 7) Gerstenstroh, 8) Roggenstroh. Dieses letztere, gewöhnlich erbaut auf dem Boden zweiter Classe, ist viel ärmer an Stickstoff als alle übrigen, geringer an Qualität als Nahrungsmittel und als Dünger; aber glücklicherweise ist es vorzuziehen zur Dachdeckung und zu verschiedenen Stroharbeiten; hierzu kommt noch,

*) Welches, vollkommen trocken, gleich der trocknen Substanz des Stalldüngers ist.

dass bei dieser Anwendung die geringe Menge Stickstoff weit vortheilhafter ist, da das Stroh aus diesem Grunde weniger zersetzbar wird; endlich ist das Stroh weit reicher an Stickstoff, wenn es auf einem durch überflüssigen Dünger verdorbenen Boden stand.

Die Spreu kommt unmittelbar nach dem Linsenstroh; man weiss, dass dieser Stoff im Normalzustande, oder besser, mit warmem Wasser oder Dämpfen behandelt, als Viehfutter dient und indirect die Masse des Düngers vermehrt. Man muss sie bisweilen zur Erdedüngung anwenden, wenn der Boden erschöpft ist.

Geniste (Ginster, *genêt*), *Madiakraut, die trocknen Stengel der Erdbirnen.*

Das, was man mit diesen Namen umfasst, giebt in der Ordnung, wie wir sie genannt haben, die drei von uns analysirten Producte, welche ausserdem in Folge der starken Cohäsion der Stengel überhaupt, als auch wegen der terpentinartigen Ausschwitzung der Madia eine vorläufige Maceration bedürfen, bevor sie als Dünger nützen können.

Wir müssen hier eine wichtige allgemeine Betrachtung anstellen; das Stroh und die trocknen Stengel, von denen wir sprechen, sind, mit dem Dünger verglichen, von einer ungünstigen Beschaffenheit, obwohl ihr Aequivalent im Normalzustande für mehrere Arten viel grösser ist. Dieser Umstand, auf den wir wieder zurückkommen müssen, beruht auf dem Vorherrschen des vegetabilischen, nicht stickstoffhaltigen Gewebes, man bemerkt ihn gleich, wenn man die Reihe der Aequivalente von trocknen Substanzen durchsieht, man überzeugt sich dann in der That, dass alle, mit Ausnahme des Erbsenstrohes, in diesem Zustande viel tiefer unter dem gleichen trocknen Dünger stehen. Es folgt aus dieser Thatsache, dass für eine gleiche Menge organischer Substanz die Producte von stickstoffhaltiger oder quaternärer Zusammensetzung, da sie nur in geringer Menge vorhanden sind, die Zersetzung weniger beschleunigen werden, und dass sie in der Folge, indem sie sich theilweise entwickeln, einen viel ärmern Rückstand geben werden, wie z. B. Torf, Ulminsäure, Sägespäne, welche sich den schlechteren Düngerarten nähern (s. Nr. 46, 47, 48). Die stickstoffhaltige Substanz wird nicht hinreichen, um die Nahrung, die für eine reiche Ernte auf einer gegebenen Fläche nothwendig ist, abzugeben.

Sowohl die Analyse, als auch die sichersten Beobachtungen der Praxis stimmen in diesem Puncte überein, indem sie zeigen, wie nützlich es sei, die vegetabilischen, zu holzigen Substanzen mit animalischen Stoffen zu vereinigen. Daher die günstige Wirkung der Anwendung der Pflanzenfresser und die ohne Ausnahme vortheilhafte Anwendung thierischer Stoffe, welche an stickstoffhaltigen Grundstoffen so reich sind.

Wenn der grüne Dünger ohne eine andere Zuthat sehr guten Erfolg in der Landwirthschaft hat, so beruht diess darauf, dass die Menge der stickstoffhaltigen Substanz im Vergleich zu dem Ueberschusse des organischen Stoffes hier eben so gross oder selbst noch grösser ist als in dem Stalldünger; man wird hieraus einen Schluss ziehen können, wenn man die Zahlen der sechsten und achten Columne im Vergleich mit dem Kraute der Möhren, der Kartoffeln, der Rübe prüft; man sieht in den nämlichen Reihen, dass die Blätter der Heide, wenn sie von den Stengeln befreit sind, sich diesem Dünger sehr nähern *).

Meergras (goëmon). Betrachtet man dieses kryptogamische Gewächs nach seinem Aequivalente, sei es im Normalzustande oder getrocknet, so sieht man bei dem Anblicke der dem Fucus gegenüberstehenden Zahlen, dass es sich sehr dem Stalldünger nähert oder ihn übertrifft an Fruchtbarkeit; diess erklärt die Vortheile der grossen Ernte von Meergras an den Küsten der Bretagne.

Werden diese Pflanzen, sobald sie aus dem Meere kommen, oder halbgetrocknet, oder macerirt, oder auch selbst gedörrt durch theilweise Anzündung angewandt, so beruht ihre Wirkung entweder auf den Producten ihrer stickstoffhaltigen Substanz, oder auf ihrer hygroskopischen Eigenschaft, endlich wohl auch ohne Zweifel auf den Salzen, als Chlornatrium, Chlorkalium, schwefelsaures Kali, welche sie enthalten.

Unter dem Namen Goëmon wenden die britischen Landwirthe seit langen Zeiten die verschiedenen Algenarten an; man wendet sie eben so häufig in Schottland als in Irland zum

*) Ein einfaches Dreschen und Sieben erlaubt diese Trennung mit wenig Kosten an gewissen Ortsverhältnissen; es würde vielleicht nützlicher sein, die Blätter zu Dünger und die Stiele zum Auslaugen des Gerbstoffes zu verwenden, um die Häute damit zu behandeln.

Düngen des Landes an; die Engländer nennen es *grass-wreck* oder auch *sea-weed*, Meergras.

Endlich ist es bekannt, dass die Verbrennung dieser Pflanzen das Salzgemisch liefert, welches man Varecsoda nennt, woraus man besonders zu Cherbourg und Tourlaville das Jod und Brom gewinnt, da, nachdem das schwefelsaure Kali, Chlorkalium und Meersalz entfernt ist, die concentrirte Meerlauge das Jodkalium und Bromkalium enthält.

In der Bretagne geschieht das Sammeln des Meergrases zu gewissen durch Gesetze bestimmten Zeiten; die ersten Producte, eben so die von den Fluthen angespülten Ueberreste (*goëmon épave*) gehören den Armen. Der grösste Theil der Ernte wird regelmässig mit Hülfe einer Art Sensen gewonnen; die von den Felsen abgeschnittenen Pflanzen werden auf Flössen oder auf Kähnen zusammengehäuft und an die Küste gebracht. Die Landwirthe, welche sich dieser Arbeit unterziehen, verkaufen das Meergras, das sie nicht zu Dünger verwenden. Eine Menge Schiffer handeln damit in dem Departement der Manche, auf der Insel Chausey, an der Küste von Genesto bis über das Cap Hogue, eben so auf der Küste von Calvados, wo eine ähnliche Anwendung sich verbreitet hat.

Das in dem ursprünglichen Zustande verwandte Meergras wird so frisch als möglich eingegraben, aber auf Landstrichen, wo man lieber verrotteten Dünger anwendet, bereitet man ihn so zu, dass man Meergras und Dünger schichtweise auf einander häuft. Eine Menge Muscheln und Corallen, welche an dem Fucus hängen, unterstützen die nützliche Wirkung dieses Düngers. Zuweilen unterwirft man das Seegras einer unvollkommenen Verbrennung, welche eine grosse Menge der vegetabilischen Substanzen zerstört und in der kohligen Asche eine beträchtliche Menge stickstoffhaltiger Producte zurücklässt, wie unsere Analyse zeigt. Bevor man das Meergras verbrennt, sucht man es in Flusswasser zu bringen, damit der Salzüberschuss weggenommen wird, hierauf wendet man es häufig um, damit es trocknet. In diesem Zustande wird es als Feuerungsmaterial in den Gegenden, wo das Holz selten ist, angewandt.

Man hat als einen Vorzug des Meergrases und mit Recht angegeben, dass es nicht wie der Dünger die Samen von verschiedenen schädlichen Pflanzen enthält und sie nicht weiter

verbreitet, sondern vielmehr deren Ausrottung begünstigt, wenn sonst das Samengetreide gehörig gereinigt und ausgewählt ist.

Die *Kleewurzeln* sind trocken 0,9 des Stalldüngers gleich und im gewöhnlichen Zustande dem 4fachen ihres Gewichtes an feuchtem Dünger.

Die *Gerstenkeime* der Bierbrauereien wurden früher als ein Rückstand ohne Kraft verworfen. Die neulich über die Zusammensetzung der Keime und ihre Anwendung zu Dünger veröffentlichten Untersuchungen haben zu einer Anwendung in der Landwirthschaft geführt.

Unmittelbar nach dem Austrocknen gaben sie $2\frac{1}{2}$mal ihres Gewichtes an gewöhnlichem Dünger und sie werden an mehreren Orten zu einem ihrem Gehalt entsprechenden Preise verkauft. Ihr Zustand erlaubt, sie ökonomisch und regelmässig zu vertheilen, sie absorbiren und halten das Wasser zurück, und man kann sie oft vortheilhaft mit stickstoffhaltiger Flüssigkeit, mit den Excrementen der Thiere vereinigen.

Die Körner enthalten gegen die Zeit ihrer Reife eine grosse Menge der stickstoffhaltigen Grundstoffe der Pflanze, auch geben sie sehr reichen Dünger, von dem man schon in verschiedenen Fällen grossen Vortheil gezogen hat. Daher baut man in Toscana besonders die Lupine auf gewissen Aeckern, von welchen die voluminösen Ernten nicht vortheilhaft weggeschafft werden können. Die Körner dieser Leguminosen werden wie Dünger verkauft, man wendet sie nach der Zerstörung ihrer Keimkraft durch Kochen in Wasser oder durch leichtes Dörren in einem Ofen an. Diess ist also ein Mittel, von ungünstig gelegenen Orten ein Mittel zur Beförderung der Fruchtbarkeit zu gewinnen.

Die Lupinkörner werden als Dünger in den nur ein Jahr dauernden Bestellungen und auch in Baumplantagen angewandt. Die Tabelle zeigt, dass im Normalzustande sie mehr als den $8\frac{1}{2}$fachen Werth vom Dünger haben.

Gewisse Fabricationsrückstände haben für die Landwirthschaft einen grossen Werth, denn sie geben dem Dünger eine beträchtliche Menge stickstoffhaltige Substanz der eingeernteten Frucht zurück. Mehrere Samenarten oder deren Rückstände gehören hierher, eben so halten die Weintrestern, sogleich auf die Felder ausgebreitet oder erst einer jahrlangen freiwilligen Zersetzung

unterworfen, vorzüglich in den Kernen eine stickstoffhaltige Substanz in solcher Menge zurück, dass die Trestern im Normalzustande das $4^1/_2$fache ihres Gewichtes an Dünger werth sind, und da ihre Zersetzung langsam vor sich geht, so ist dieser Dünger besonders vortheilhaft für die Weinberge, er findet also eine ganz natürliche Anwendung an dem Orte seiner Production.

Alle ölgebenden Körner lassen nach dem Auspressen des Oeles (ein Handelsgegenstand, welcher nicht viel an stickstoffhaltiger Substanz wegnimmt) einen Rückstand, welcher nach zweimaligem Auspressen in der Wärme in der Form von wellenförmigen Platten und unter dem Namen Oelkuchen verkauft wird.

Die Oelkuchen geben meistentheils ein gutes Futter für die Thiere ab und liefern direct auch einen mit Recht geschätzten Dünger. In dieser Beziehung sind sie durch unsere Analysen in folgende Ordnung gestellt worden:

1) Oelkuchen von *Arachis hypogaea*, welche dem 20fachen ihres Gewichtes an Dünger gleich zu stellen sind; 2) Oelkuchen von Leinsamen, welche sehr als Viehfutter geschätzt werden; 3) Oelkuchen von *Madia sativa*, noch wenig bekannt, welche uns aber nach einigen Versuchen auch als Viehfutter anwendbar scheinen; 4) Oelkuchen von Rübsen.

Unter die Zahl der Fabriken, welche ihr Material aus den Producten der Landwirthschaft beziehen und die Rückstände, welche zu Dünger taugen, wieder abgeben, gehören die einheimischen Zuckerfabriken und die Stärkefabriken. Wir haben schon von dem Werthe der Blätter der Rübe und der Kartoffel zur Zeit der Ernte gesprochen, es bleibt unserer Betrachtung noch übrig das Mark, der Schaum, der Niederschlag und das Waschwasser.

Bei der Fabrication des Rünkelrübenzuckers giebt das gepresste Fleisch der Rübe ein der Rübe selbst gleich geschätztes Nahrungsmittel, denn es enthält bis auf einige Procente ungefähr dieselben Mengen von Zucker, Albumin u. s. w., befindet sich in einem passenden Zustande der Vertheilung und ist mehr als die ganzen Wurzeln von den erdigen Substanzen und fremden Theilen befreit. Jedesmal, wenn die Production den Verbrauch übersteigt und die Mittel, die Producte aufzu-

heben, fehlen, so wird ein Theil der ausgepressten Rüben sogleich als Dünger angewandt; die Tabelle zeigt, dass sie im Normalzustande, wenn sie aus der Presse kommen, 0,7 Wasser enthalten und gleich 0,85 ihres Gewichtes an Dünger sind.

Der Schaum und der Absatz bei der Abklärung ist reich an albuminöser Substanz, welche mit Kalk verbunden ist und dem Boden einen Theil der düngenden stickstoffhaltigen Substanz zurückgiebt, wir haben ihn noch nicht der Analyse unterworfen. Die Waschwasser der Knochenkohle enthalten vor der Wiederbelebung analoge Substanzen, welche um so besser sind, als sie von feiner animalischer Kohle begleitet werden, deren Nützlichkeit wir weiter unten erklären wollen.

Der von der Bereitung des Stärkemehls herrührende Rückstand der Kartoffeln giebt ein gutes Nahrungsmittel unter der Bedingung, dass man jedesmal daraus den Ueberschuss an Wasser durch Pressen entfernt und dass man noch ein weniger wässriges Nahrungsmittel der Fütterung der Thiere beifügt. Es geschieht jedesmal, insbesondere zu der Zeit, wo das Stärkemehl gefertigt wird, dass das Fleisch, welches ausserdem von schlechter Qualität ist, vom grünen Futter verdrängt, nicht als Nahrungsmittel gebraucht, sondern sogleich zu Dünger verwandt wird; es kommt dann überhaupt zum Compost, wo seine schwammige Beschaffenheit die zur Zersetzung der holzigen Substanzen nöthige Feuchtigkeit zurückhält. Die Analyse zeigt, dass die trockne Substanz gleich der des Stalldüngers ist und dass im Normalzustande, d. h. wie er aus der Presse kommt, 100 Th. Rückstand gleich 131 Th. feuchten Düngers sind.

Das Waschwasser des Rückstandes der Kartoffeln, von dem Mehle abgegossen und in weite ausgeschlagene Bassins gebracht, von wo aus es in Wässerungsgraben fliesst, kann dem Boden einen Dünger geben, dessen Werth zu achten ist.

Diese Angaben sind um so mehr wichtig, als die Wässer bei in Frage stehenden Fällen durch ihre freiwillige Zersetzung grosse Unannehmlichkeiten an vielen Orten hervorbringen. Diese Aufgabe ist gelöst, und auch hier hat noch die aufgeklärtere Praxis die analytischen Resultate bestätigt. Ein schlagendes Beispiel kam der *Académie des Sciences* vor, wo es von Dailly, einem unserer geschicktesten Landwirthe vorgetragen wurde. Man sieht aus dieser Mittheilung, dass Dailly, den im Laboratorio

gefundenen Resultaten vertrauend, dahin gelangt ist, die Wässer seiner grossen Stärkefabrik, welche früher durch stinkende Ausdünstung ihm beträchtlichen Schaden verursachten, in einen guten Dünger von 1600 Francs Werth zu verwandeln.

Die Tafel zeigt, dass das Waschwasser, ungefähr viermal mehr wiegend als die geriebenen Kartoffeln, 0,0085 trockne Substanz enthält, welche selbst das 0,0828fache ihres Gewichtes an Stickstoff liefert, endlich dass das Waschwasser gleich 0,17 feuchten Mistes ist. Es kann sehr nützlich angewandt werden, indem man es über sanft geneigte Flächen leitet, die man stückweise bewässert.

Der Niederschlag aus dem Wasser der Stärkemehlfabriken. Das Wasser, von dem wir gesprochen haben, lässt während der Zeit der Bereitung des Stärkemehls in den Bassins, wo es gesammelt wird, unlösliche organische Substanzen fallen; diese werden nach Beendigung der Fabrication herausgenommen, abtropfen gelassen, dann an der Luft getrocknet, und stellen einen pulverigen Dünger dar, welchen die Analyse der Hälfte vom Gewicht an gewöhnlicher Poudrette gleichstellt. In der That wurde er von Dailly vergleichsweise in diesem Verhältnisse angewandt, und es schienen 200 Theile 100 Theile Poudrette zu ersetzen.

Gemengter Dünger (Excremente der Thiere). Man weiss, dass die festen Excremente mit dem aufgenommenen thierischen Harn die reichste Substanz des Düngers sind. Das Gemenge aller dieser Excremente, welches wir als Normalmaass unter dem Namen Stalldünger annahmen, ist nahe gleich dem gemengten Dünger von Kühen und um 0,33 geringer an Werth als der gemischte Dünger von Pferden. Diess ist nicht der einzige bemerkenswerthe Unterschied, welcher zwischen diesen beiden Düngern besteht. Der letztere, dessen Zusammensetzung weniger Wasser und mehr Substanzen enthält, welche reich an Stickstoff sind, ist viel wirksamer, hitziger, wie die Landleute sagen. Wenn man ihn für sich anwendet, so passt er überhaupt für einen Boden, welcher feucht oder kalt ist. In dieser Hinsicht nähert er sich dem Dünger von Ziegen, Schafen und Tauben. Der gemengte Dünger von Rindvieh dagegen, welcher mehr mit Wasser getränkt ist und weniger Stickstoff besitzt, wird vorzüglich auf trocknem, sandigem oder dürrem Boden angewandt.

Endlich würde jede dieser Düngerarten, eben so ihre Mischungen, für jede Bodenart mit Nutzen anzuwenden sein, wenn die nöthigen Veränderungen dabei angewandt werden.

Man kann sie nach den in der Tabelle angegebenen Zahlen in folgender Ordnung aufstellen, welche diese Düngerarten im Normalzustande voraussetzt: Excremente 1) der Ziegen, 2) der Schafe, 3) der Pferde, 4) der Schweine, 5) der Kühe.

Abfälle von gefallenem oder geschlachtetem Vieh. Alle Abfälle der geschlachteten Thiere können mit Vortheil auf dem Lande benutzt werden; die einen, wie z. B. das Fell, die Haare, die Sehnen, das Horn, die festen Knochen, mögen sie rund oder breit sein, die Federn, bilden das erste Material für wohlbekannte Gewerbe, welche der Agricultur alle die Stoffe von geringerer Qualität, welche nicht angewandt werden können, wieder überlassen, eben so die Rückstände bei der Verarbeitung jener Producte.

Die dickeren Federn, welche zu Bettfedern oder Schreibfedern nicht taugen, geben einen herrlichen Dünger, welcher mit dem Samen in den Furchen leicht zu vertheilen und auszubreiten ist. Man zahlt bis 60 Francs für 100 Kgr., um damit Hanf zu erbauen.

Die Raspelspäne vom Horn sind auch ein sehr reicher Dünger, der in einem Zustande ist, welcher seine Vertheilung und seine stets langsame Zersetzung sehr begünstigt.

Das Muskelfleisch, ein Theil der Sehnen und des Felles sind im Allgemeinen zur Fütterung der Thiere tauglich und machen das vegetabilische Futter nahrhafter. Die Schweine nehmen sehr durch diese Fütterung zu, und besonders mehr durch rohes als durch gekochtes, aber letzteres giebt ihrem Fleische, besonders der guten Race von Hampshire, eine bessere Qualität, und es ist wichtig, die Menge des zugetheilten rohen Fleisches gegen Ende der Mast der Schweine zu verringern. Das Fleisch, das man nicht anwenden kann, könnte oft sehr vortheilhaft nach einer Abkochung in Wasser oder in Dämpfen getrocknet, gepulvert und als Dünger verwandt werden.

Das Blut der geschlachteten Thiere eignet sich weniger zur Ernährung der Schweine, und in gleich grossen Portionen

als das Fleisch gegeben, scheint es die Ursache von schweren Krankheiten zu sein; man muss es daher mit grösserer Quantität vegetabilischen Futters mengen oder es zur Düngung des Bodens verwenden.

Zu diesem Zwecke ist seine Bereitung sehr rathsam und ausserdem sehr leicht, es reicht hin, dasselbe durch Kochen zu coaguliren, an der Luft oder in einem Trockenofen auszubreiten und in Fässchen trocken aufzubewahren. Das in der Kälte getrocknete Blut, das nicht coagulirt ist, bleibt gelöst und hat alle Unannehmlichkeiten des flüssigen Blutes *).

Beträchtliche Mengen dieses Düngers stehen jedes Jahr den Landwirthen zu Gebote, er kommt theils von dem zufällig oder durch Seuchen gefallenen oder von dem in der Nähe volkreicher Städte sehr zahlreich geschlachteten Viehe. Hier haben sich besondere Anstalten gebildet, welche diesen pulverförmigen und reichen Dünger bereiten und verkaufen. Sein Gehalt und sein Aequivalent, in den Tabellen verzeichnet, zeigt, dass er einen hinlänglich grossen Werth hat, um die Kosten des Transports auf grössere Strecken zu tragen. Er ist in der That der einzige Dünger, welchen man z. B. bis auf die Colonien ausführen könnte, wo sein Preis, der sich bis auf 40 Francs für 100 Kgr. erhöhte, kein Hinderniss für die Anwendung wäre.

Die Knochen werden gewöhnlich in der Landwirthschaft angewandt, nachdem aus ihnen die fetten Substanzen, welche in dem Fettgewebe der Höhlungen sich befinden, ausgezogen worden sind. Man zerquetscht sie dann zwischen den Zähnen eines gusseisernen Cylinders, und sie bilden dann einen Dünger von anhaltender Dauer, denn die organische Substanz, welche von einer reichlichen Menge unorganischer Substanzen geschützt wird, lässt nur sehr langsam die Producte ihrer freiwilligen Zersetzung sich entwickeln, wenigstens wenn sie nicht so weit

---

*) Man könnte das flüssige Blut als Dünger anwenden, aber es zersetzt sich so schnell, dass seine Producte sich verflüchtigen, ohne viel Wirkung zu thun, wenigstens wenn man es nicht in einer sehr grossen Menge Wasser aufgelöst hat, um damit zu bewässern; die Erde kann in diesem Falle die flüssigen oder gasartigen Producte, welche sehr vertheilt sind, aufnehmen.

zerkleinert sind wie die geraspelten Knochen, welche, ein Rückstand bei der Arbeit der Horndreher, sich durch die Einwirkung des feuchten Bodens und der Temperatur sehr leicht zersetzen.

Betrachtet man die Tabellen, so sieht man, dass, wenn alle Umstände ausserdem günstig sind, die thierischen Abfälle, welche im Handel vorkommen, als Dünger betrachtet, in folgender Ordnung zusammengestellt werden können: 1) die wollenen Lappen und die Federn, welche gleich dem 38- bis 40fachen ihres Gewichtes an Dünger sind; 2) das coagulirte trockne Blut und die Hornspäne, deren Werth das 36fache an Normaldünger übersteigt; 3) das lösliche Blut, welches in der That weniger, als sein Reichthum anzeigt, wirkt; 4) das Kraushaar des Rindviehes, welches den 34fachen Werth hat; 5) das trockne Fleisch, welches ungefähr das 32fache seines Gewichtes an Dünger werth ist und in Betracht seiner grössern Cohäsion als des getrockneten coagulirten Blutes etwas mehr wirkt, als sein Aequivalent angiebt; 6) gesalzener Kabeljau, welcher durch freiwillige Zersetzung zur Nahrung für Menschen untauglich geworden ist, würde den 17fachen Werth von Dünger haben, und der von Salz befreite, gepresste und getrocknete nach dem durch die Analyse erlangten Resultate, wie man in der Tabelle findet, den doppelten; 7) die ausgekochten Knochen; 8) die rohen Knochen; 9) die feuchten ausgekochten Knochen; 10) das coagulirte feuchte Blut, welches noch das 10fache seines Gewichtes an Dünger werth ist.

Wir haben auch unter die Abfälle von Thieren, welche ohne weiteres zu Dünger zu verwenden sind, die Maikäfer gezählt, welche bei gleichem Gewichte das 4fache des gewöhnlichen Mistes geben würden. Bei diesem Werthe würde es an vielen Orten einen dreifachen Nutzen bringen, diese Insecten sammeln zu lassen.

In der That, verglichen mit dem Preise des Mistes, von dem 100 Kgr. 60 Centimen kosten, könnte man wenigstens für das nämliche Gewicht Maikäfer 2 Francs zahlen, und man würde auf eine merkliche Weise die ungeheuren Verheerungen, welche die Engerlinge verursachen, vermindern.

Eine Schwierigkeit, welche sich bei dieser wünschenswerthen Anwendung während unserer Versuche entgegenstellte, ist das zähe Leben der Insecten. Wir haben, um sie

vortheilhaft zu tödten, auf 1 Hectoliter Maikäfer, die sich in einer Tonne befanden, ½ Hectoliter Kalkmilch, welche 5 Kgr. Kalk enthielt, gegossen, welche als Zugabe betrachtet werden kann, da diese Menge bei weitem nicht der Quantität gleich ist, welche mit Vortheil jedes Jahr auf die meisten Felder gestreut wird.

Die Heuschrecken, welche häufig die Felder verwüsten, besonders in der Normandie, könnten in ihren Zügen durch Gräben aufgehalten werden, wo ihre unzähligen Heerden durch Bewässerung mit frischer Kalkmilch zerstört würden. Der erhaltene Dünger könnte vortheilhaft die Kosten dieser nützlichen Operation aufwiegen.

Rückstände bei der Verarbeitung animalischer Producte.

Wir würden unter diesem Namen verschiedene der oben erwähnten Rückstände mitbegreifen können, aber wir hielten es für passend, dort die Substanzen im Normalzustande oder nur mechanisch vertheilt, zu erwähnen, aber hier von den Rückständen zu sprechen, welche durch gewisse, mit animalischen Substanzen ausgeübte Operationen entstehen. In allen diesen Rückständen ist die organische Substanz reich an Stickstoff, jedesmal scheint ihre Anwendung, welche im Allgemeinen sehr günstig als Dünger ist, sehr grosse Verschiedenheiten darzubieten; wir werden sehen, dass diese Anomalien nur scheinbar sind.

Wollene Lumpen. Man sammelt in grossen Städten die Ueberreste von verschiedenen gebrauchten Geweben; ein Theil wird in eigenen Industrien angewandt, zur Fabrication des Sammetpapiers, zur Bereitung der ammoniakalischen Producte, auch braucht man sehr grosse Massen zur Düngung der Weinberge und Olivenplantagen. Ihre Zersetzung ist sehr langsam, daher auch die Wirkung 6 bis 8 Jahre dauert; ihr hoher Gehalt stellt sie nach unseren Analysen unter die reichsten Düngersorten.

Die wollenen Lumpen werden schon seit langer Zeit in den mittäglichen Gegenden für die Oliven-, Maulbeerbaum- und Weinplantagen angewandt. Wir führen hier ein Beispiel des Nutzens dieses reichen Düngers aus den mittleren Departements an.

Deloncbamps, Besitzer eines Gutes von 183 Hektaren bei dem Schlosse von Fontenelle (*Seine et Marne*) hat seine Wirthschaft durch Anwendung dieses Düngers gehoben.

Er liess Lumpen von Paris kommen. Ein einziger Wagen mit 3 Pferden brachte 3000 Kgr. zurück, welche 180 Francs kosten und hinreichend sind zur Düngung von einem Hektare Land, deren Wirkung 3 Jahr und darüber dauert. Diese Menge ersetzt 45,000 Kgr. Dünger, welcher zu 70 Centimen 315 Francs kosten würde.

Indem Deloncbamps 3 Jahre hindurch einen Theil seiner Aecker mit wollenen Lumpen düngte, versorgte er dieselben zugleich auf drei andere Jahre mit Dünger, damit der Boden gehörig locker werde, hierauf gebrauchte er wieder die Lumpen.

Ausser der dadurch direct erhaltenen Ersparung erleichtert man auch den Transport, welcher auf strengem Boden nach Regen so beschwerlich ist.

Es ist gut, die Lumpen, bevor man sie ausstreut, so viel als möglich zu zerkleinern; man kann diess leicht erreichen, wenn man hierzu eine Sensenklinge, auf einem Blocke befestigt, anwendet. Diese Handarbeit, welche nicht kostspielig ist, lässt die geschnittenen Stücke etwas zu breit, auch sieht man in den gedüngten Culturen zahlreiche grosse Bündel, welche die mehr oder weniger zerstreuten Lappen anzeigen.

Talgtrestern. Man bezeichnet hiermit den Rückstand des Rinder- und Schöpstalges, nachdem er durch die Seifensieder behandelt worden ist. Er besteht grösstentheils aus den Häuten des Fettgewebes und des Talges, von dem dieselben durchdrungen sind, auch enthält er ausserdem kleine Quantitäten von Blut, Muskeln und Knochen. Die Talgtrestern werden grösstentheils zur Fütterung der Hunde angewandt, die Landwirthe fangen an, sie mit Vortheil zu Dünger zu verwenden. Um ihre Zusammensetzung zu bestimmen, wurde eine gemeinschaftliche Probe genommen, indem man verschiedene Theile des Kuchens abfeilte und die Pulver mischte, hierauf zum Trocknen, Analysiren und Verbrennen eine hinreichende Masse wegnahm.

Die Analyse dieses Stoffes zeigt, dass er zu der Zahl der reichen Dünger gehört. Man wendet ihn in Mengen an, die nach seinem Aequivalente eingerichtet und die vorher mit dem Beile und dem Hammer gehörig zertheilt sind. Man rührt sie jedes-

mal, wenn sie vertheilt sind, in warmem Wasser ein; ihre Wirkung dauert 3 bis 4 Jahre.

Rückstand von der Leimfabrication. Nachdem die Fabricanten mit Kalkhydrat die Lederabfälle und Sehnen behandelt, gewaschen und längere Zeit gekocht haben, erhalten sie als Product die Gallerte oder den Leim, und als Rückstand, welchen sie waschen und in der Wärme auspressen, alle die Theile, welche nicht von dem kochenden Wasser angegriffen werden, die sehnigen und häutigen Theile, die Haare, einige Reste von Horn, Knochen und Muskeln, ausserdem eine Kalkseife und die erdigen Stoffe.

Dieses Gemisch, welches, wenn es aus der Presse kommt, sehr feucht und warm ist, fault sehr schnell, wenn man sich nicht beeilt, es zu trocknen; im trocknen Zustande kann man es sehr lange aufbewahren, ohne dass es fault. Diess war nach einer unmittelbaren Abtrocknung der Fall, als man die gemeinschaftliche Probe für die Analyse nahm, deren Gehalt durch die Tabelle angezeigt wird. Der Process der Desinfection, von dem wir zum Schlusse sprechen werden, ist mit Vortheil bei diesem Rückstande anzuwenden, dessen Wirkung dadurch vermehrt, dessen Zersetzung dagegen verlangsamt wird.

Poudrette. Man nennt so die langsam getrockneten Absätze der Abtritte.

Obgleich die Fäulniss, welche mehrere Jahre hindurch dauert, viel organische Stoffe auflöst, indem sie unter der Form von Dünsten die am leichtesten faulenden Körper wegnimmt, so haucht doch der erhaltene pulverige Rückstand noch stinkende Gase aus, von denen einen Theil ohne vollständige Zersetzung die Organe der Pflanzen absorbiren und diesen einen unerträglichen Geruch mittheilen, besonders ihren Blättern.

Hieraus kann man die Vernachlässigung der Poudrette in manchen Gegenden erklären, z. B. in der Lombardei, wo man viel darauf hält, einen guten Weideplatz zu haben, und vermeidet, einen Geruch darauf zu verbreiten, welcher den Geschmack der Milch verändern würde.

Auf einer grossen Anzahl anderer Culturen wirkt die Poudrette kräftig und im Verhältnisse der Menge gebundenen Stickstoffes, welchen sie enthält, mit Ausnahme der eben angegebenen Ursache des Verlustes. Es folgt hieraus, dass es stets wichtig

wäre, die verschiedenen käuflichen Poudretten zu vergleichen, und dies ist überhaupt sehr rathsam, seitdem die organischen pulverigen Abfälle, die aber sehr arm an Stickstoff sind, mit der ersten Menge, bevor sie vollkommen ausgetrocknet ist, gemengt werden. Wir haben Analysen von zwei an Qualität verschiedenen Poudretten gegeben.

Flamändischer Dünger *). Dieser Dünger, welcher mit so vielem Nutzen in Flandern und Belgien angewandt wird, besteht aus allen den Stoffen, welche mit dem Schlottendünger gemischt sind. Er wird in grossen gemauerten verschlossenen Cisternen in flüssigem Zustande aufbewahrt; man bringt jedesmal gleiche Theile Wasser und festen Dünger zusammen, z. B. Fladen, dass diese sich auflösen, aufblähen und die Lösung aufsaugen.

Indem man den Temperaturwechsel in den flamändischen Gruben möglichst verhindert und die Luft abschliesst, so wird die Gährung sehr verzögert. Die grosse Menge Wasser, welche der Dünger enthält, liefert dem Boden eine der nützlichsten Bedingungen für die Vegetation. Fügt man noch hinzu, dass der so bereitete Dünger, obgleich er sehr verdünnt ist, zugleich assimilirbare Dünste aushaucht, so wird man begreifen, wie er

---

*) Wir sind der Gefälligkeit des Prof. Kuhlmann in Lille die folgenden Bemerkungen schuldig:

Der flamändische Dünger wird in Cisternen von 2000—3000 Hectoliter Gehalt aufbewahrt; man bringt in diese den Dünger zu jeder Zeit, d. h. jedesmal wenn die Feldarbeit erlaubt, ihn aus der Stadt in die Cisterne zu schaffen. Zu Lille zahlt man für ein Hectoliter 25 Centimen. Damit er gut zur Anwendung sei, muss man ihn mehrere Monate gähren lassen; zu diesem Zwecke leert man niemals die Cisterne ganz, man bringt andern in dem Maasse hinzu, dass man das, was man braucht, herausnehmen kann; er verliert nichts von seiner Qualität, selbst nach Verlauf von 3 Jahren. Die Gährung giebt ihm mehr eine klebrige als flüssige Beschaffenheit.

Wenn er viel feste Bestandtheile enthält, so ist seine Wirkung auf die Vegetation viel dauernder, als wenn er eine grosse Menge Harn enthält; in diesem Falle ist er nicht weniger geschätzt, denn seine Wirkung tritt dann schneller ein, aber in keinem Falle befördert dieser Dünger ein Jahr nachher, wo er auf den Acker gebracht worden ist, die Vegetation.

Ein Hectoliter gegohrner Dünger ist ungefähr 250 Kgr. Pferdedünger (Streudünger, zur Hälfte gefault) gleich. U. s. w.

trotz seines schwachen Gehaltes eine sehr starke Wirkung hat. Endlich darf man nicht vergessen, dass diese der Vegetation dargebotene Unterstützung die Pflanze besser geschickt macht, die Nahrung, welche ihr die umgebende Atmosphäre darbietet, aufzunehmen.

Rückstand des Knochenleims. Die ausgekochten Knochen, eben so der sogenannte Abgang bei den Drechslern, welche man in luftdicht verschlossenen Kesseln, ähnlich dem Papinischen Topfe, behandelt, geben mit ziemlichem Vortheil eine mehr oder weniger veränderte, in der Kälte lösliche Gallerte; sie lassen einen reichlichen Rückstand an phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk zurück, der aber arm an stickstoffhaltiger Substanz ist, und diess um so mehr, als die lösliche Gallerte, welche feucht und warm ist, sich schnell an der Luft zersetzt und die Entwickelung von überflüssigen ammoniakalischen Dämpfen begünstigt. Was die stickstoffhaltige Substanz betrifft, so begreift man, dass diese ein Theil des organischen Gewebes sein muss, welches nicht durch Wasser in Gallerte umgewandelt werden kann, ferner dass, da sie der Einwirkung des Wassers bei 110° ungefähr und der lebhaften Gährung der Gallerte widerstanden hat, sie lange Zeit dem atmosphärischen Einflusse widerstehen muss. Diese Thatsachen erklären die geringe Wirkung des Rückstandes der Knochengallerte in der Anwendung, die man von ihnen zu machen versucht hat. Sie muss daher im Allgemeinen noch unter ihrem Gehalte geschätzt werden, der nach dem Stickstoffe, welchen sie liefern kann, berechnet ist.

Man wird daher leicht begreifen, dass in gewissen besonderen Fällen die scheinbaren Abweichungen durch die als Dünger angewandten Knochen unabhängig von ihrem Gehalte an Stickstoff herbeigeführt worden sind; eben so sind die fetten trocknen Knochen, welche das in ihren Höhlungen vereinzelte Fett absorbirt haben, während sie feucht waren, sehr schwer zersetzbar, wenn sie nicht sehr zerkleinert waren, und dann widerstehen sie immer noch lange Zeit. Die ausgekochten Knochen, in den luftdicht verschlossenen Kesseln behandelt, jedoch mit einer hinreichenden Menge Wasser, können, sie mögen nun sogleich getrocknet, um sie aufzuheben, oder sogleich auf dem Acker ausgestreut sein, als ein sehr guter Dünger betrachtet werden, denn sie enthalten sehr lösliche und sich leicht zersetzende Gelatine.

Bevor wir von dem desinficirten Dünger sprechen, haben wir noch einige Worte über Holzruss, Sand und Schlamm aus den Flüssen und dem Meere, Austerschalen und über die schwarze Asche aus der Picardie zu sagen.

Der Russ von Holz und Steinkohlen bringt im Allgemeinen als Dünger eine nützliche Wirkung hervor; geschieht diess jedoch nach den von uns aufgestellten Grundsätzen? Man könnte daran zweifeln, aus dem Grunde, weil sie unter den Umständen entstanden sind, wo die organische Substanz die flüchtigen Producte ihrer Zersetzung zerstreut hat. Jedoch hat die Analyse dargethan, dass der Russ noch eine bedeutende Menge dieser Producte zurückhält.

Der Steinkohlenruss ist nach seinem Gehalte $3\frac{1}{3}$mal und der Holzruss 3mal so viel werth als der Stalldünger. Dieselbe Erklärung findet auch bei dem sogenannten gebrannten Meergras statt, das aber in der That genug stickstoffhaltige Substanz enthält, um direct ammoniakalische Dämpfe zu geben.

Man könnte sich wundern, dass der Meersand und der Flussschlamm von Morlaix in der Bretagne mit Recht geschätzt werden, wenn man nicht darauf Rücksicht nähme, dass die zwar nicht reichliche stickstoffhaltige Substanz, nicht wie in dem Torf, von einer grossen Menge nicht stickstoffhaltiger organischer Masse begleitet ist. Die jedenfalls vortheilhafte Wirkung der Austerschalen kann eben so erklärt werden, aber auch ausserdem von der Düngung mit Kalk und mit den Salzen, welche sie in den Boden bringen, abhängen.

Der Meersand, welcher am meisten in der Landwirthschaft angewandt wird, heisst in der Bretagne *merl*, *trèz* oder *tangue*.

Der Merl, auch Meersand, Muschelsand, Corallengrund (*Millepora polymorpha, var. rubescens; Millepora*, *Nullipora informis*, *Lamark*), besteht grösstentheils aus kalkigen Massen mit ungefähr 0,03 organischer Substanz, welche reich an Stickstoff ist. Er ist mit verschiedenen Schalen und anderen Trümmern gemengt und verbreitet einen merklichen Geruch nach Seewasser; man findet ihn in Menge im Meere an der Mündung des Flusses Morlaix und verwendet ihn daselbst reichlich zur Düngung und Verbesserung des Bodens. Er entsteht, wie man sagt, langsam wieder, von Zeit zu Zeit entdeckt man neue Bänke.

Der Merl wird in Kähnen mittelst Schaufeln aus dem Meere geholt, vom 15. Mai bis zum 15. October. Die Buchten von Morlaix sind in dieser Zeit mit Kähnen bedeckt; er wird durch Karren täglich oft 5 Lieues weit in das Land hineingeschafft. Ein Kahn giebt 7 solche Karrenladungen, welche ungefähr 7000 Kgr. wiegen und zu 8—10 Francs verkauft werden, ein Preis, welcher sich in Folge der häufigen Nachfrage der Landwirthe noch zu erhöhen scheint. Man gewinnt jedoch auch Merl an der Küste von Plancour-trèz, auf der Rhede von Brest. Man hat da neben dem Ausflusse des Flusses Quimper ihn entdeckt. Endlich scheint auch der von englischen Landwirthen in den Grafschaften Devonshire und Cornwall angewandte Meersand von derselben Beschaffenheit zu sein. In dem Arrondissement von Morlaix wendet man 14,000—28,000 Kgr. Merl auf dem Hektare an, sehr grosse Mengen sind sehr vortheilhaft auf feuchtem festem Boden, während er zu stark auf trocknen leichten Boden wirkt.

Diess scheint auf der leichten Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanz dieses Düngers zu beruhen, weshalb man ihn zu der Classe der hitzigen Dünger zu rechnen hat.

Der in einer Röhre geglühte Merl giebt ohne weiteres ammoniakalische Dämpfe, welche sehr alkalisch reagirten.

Ohne Zweifel wirkt die Düngung mit Merl auf den thon- und kieselreichen Boden der Bretagne auch durch die grosse Menge Kalk. Man hat besonders vortheilhafte Wirkung, wie man leicht einsehen kann, auf solchem Boden erzielt, welcher verwitterten Schwefelkies enthält, die Erfahrung hat ausserdem gezeigt, dass der Zusatz von Merl die Wirkung des Düngers sehr befördert. Man wendet den Dünger lieber an, sobald er aus dem Meere kommt, damit die eintretende Zersetzung seine Qualität nicht verschlechtert. Alle diese Erfahrungen stimmen mit den theoretischen Ansichten, welche in unserem Aufsatze enthalten sind, überein.

Trèz. Dieser Meersand bildet den Boden der Meeresküste an sanften Abhängen in verschiedenen Gegenden des Arrondissements von Morlaix, es ist der nämliche feine Sand, welchen man mit dem Namen *tangue* oder *tanque* auf den Nordküsten bezeichnet.

Er ist für die Vegetation sehr günstig, besonders wenn die Waschung einen grossen Theil des Salzes, mit dem er durchzogen ist, weggenommen hat; man breitet ihn in grösseren Mengen als den Merl aus; es ist überhaupt gut, ihn frisch gewaschen anzuwenden, nachdem er aus dem Meere geholt worden ist, denn wird er der Luft ausgesetzt, so verringert sich bald seine fruchtbringende Kraft, wenn das Salz durch Flusswasser weggenommen worden ist. Diess ist natürlich bei dem geringen Gehalte an stickstoffhaltigen zersetzbaren Substanzen, und man begreift, warum er nach der Veränderung der organischen Theile *todter Trèz* genannt wird.

Uebrigens macht die Incrustation durch Kalkablagerungen, welche bald durch die Veränderungen der dazwischen liegenden organischen Stoffe zerstört werden, die Substanz für das Anfühlen ölig oder vielmehr fettig; nach ihrer Zersetzung lassen sie auf dem Meeresufer einen völlig ausgesogenen und unfruchtbaren Quarzsand zurück. Trèz macht den festen Boden lockerer als der Merl, seine körnige Form erlaubt, ihn ohne weiteres Auflockern des Marschbodens anzuwenden, wo sein Kalkgehalt und die organische Substanz die Wirkung des Düngers vervollständigen. Die Besitzer von solchem Ackerboden wenden bis auf 40,000 Kgr. Trèz auf den Hektare an, um den Boden aufzulockern, in welchem Zustande sie ihn durch eine weniger reiche Düngung mit Trèz erhalten. Aller drei Jahre lassen sie den Marschpflanzen Getreide in gehöriger Menge folgen, blos zum Unterhalte ihrer Familie. Ihre Ernten sind gewöhnlich von vorzüglicher Güte.

Die Analyse des lebendigen und abgestorbenen oder fetten Tangue giebt nach Vitalis:

Tangue.	Lebendig.	Abgestorben.
Wasser	6	3,50
Eisenoxyd	0,60	1,10
Glimmer enthaltender Quarz	20,30	40
Thon	4	3,50
kohlensaurer Kalk	66	47,50
Verlust	3,10	4,40.

Unsere Tabellen geben die Menge des darin enthaltenen Stickstoffes so wie seinen Werth und sein Aequivalent an,

welches beinahe die Grösse des Verlustes bei der angegebenen Analyse durch die organischen Stoffe ausgleichen würde.

Schwarze Asche aus der Picardie (Cendres noires de Picardie). — Unter diesem Namen wird eine erdige schwarze Masse verkauft, welche durch die Zersetzung des Schwefelkies enthaltenden Schiefers entsteht. Auf einigen Bodenarten, welche reich an kohlensaurem Kalk sind, scheint dieser Stoff gute Wirkung auf den Wiesen zu haben. Man kann diese Wirkung dem schwefelsauren Kalk, welcher durch die Zersetzung des schwefelsauren Eisens entsteht, und der geringen Menge der durch unsere Analyse nachgewiesenen stickstoffhaltigen Substanz zuschreiben; aber nachtheilige Wirkung hat diese schwefelkiesreiche Erde, wenn sie bei ihrer sauren Reaction unter dem Namen schwarze Thierkohle (*noir animal*) verkauft wird, wo sie, auf einen Boden, der arm an Kalk ist, gebracht, ganz andere Wirkung hervorbringt, als man von einem so kräftigen Dünger, dessen Zusammensetzung und Wirkung wir noch zu beschreiben haben, erwarten kann.

Desinficirte Düngungsmittel.

Thierkohle der Raffinerien (Noir animal). — Nach dem aufgestellten Hauptsatze ziehen die Pflanzen um so mehr Nutzen von dem Dünger, je mehr dieser in seiner Zersetzung den Fortschritten der sich entwickelnden Pflanzen folgt. Dieser festgestellte Grundsatz hat, wie wir gesehen haben, dahin geführt, dass die organischen, sehr festen Ueberreste, um sie besser zu benutzen, zerkleinert werden, die weicheren und leichter sich umsetzenden Substanzen dagegen, damit sie einen grössern Widerstand leisten, mit einer grössern Cohäsion versehen werden.

Man begreift, dass verschiedene Mittel, die Fäulniss zu verzögern, zu demselben Ziele führen können. Nichts ist in dieser Beziehung so ausgezeichnet als die Knochenkohle, welche die Zersetzung des Blutes in der Thierkohle, die bei der Operation der Raffinirung entsteht, verhindert.

Dieser Rückstand wurde weggeworfen, bis Einer von uns im Jahre 1824 seine Eigenschaften als Dünger kennen lehrte; seitdem wird unser Ackerbau mit mehr als 10 Millionen Kilogrammen dieses Düngers bereichert, besonders in dem Westdepartement.

Der in Frage stehende Dünger besteht aus sehr fein vertheilter Knochenkohle, welche durch das Blut zusammengeballt wird, das zur Klärung des Sirups dient und sich in den Kesseln coagulirt. Dieses Gemisch hält eine geringe Menge der Zuckerlösung zurück, welche nicht durch Waschen und Auspressen ausgezogen werden konnte. Es enthält im trocknen Zustande 20 — 22 p. C. Blut, dem es seine Hauptwirkung verdankt und dessen Zersetzung in dem Boden es auf eine solche günstige Weise leitet, dass diese Menge organischer Stoffe das Fünf- und Sechsfache wirkt, als das Blut allein. Es ist eine jetzt wohlbekannte Thatsache in der Praxis, dass aller schwarzer Rückstand der Raffinerien einen seiner Wirkung entsprechenden Werth als Dünger hat, welcher nämlich einer sechsmal so grossen Menge Blut, oder einer entsprechenden Menge andern Düngers gleichkommt.

Die fruchtbare Eigenschaft der Thierkohle hat erlaubt, die Rückstände des Knochenleims doppelt zu benutzen, welche lange Zeit ohne Anwendung blieben, denn diese, in Kohle zum Entfärben umgewandelt, zerkleinert und pulverisirt, dienen in letzterer Form zur Klärung in den Kesseln und lassen zuletzt den für die Landwirthschaft so nützlichen schwarzen Rückstand, wie wir ihn nennen wollen, zurück.

Man glaubte, die überraschende Wirkung des schwarzen Rückstandes der Raffinerien entweder dem Kohlenstoffe oder dem phosphorsauren Kalke zuschreiben zu können; aber einerseits hat die Knochenkohle, ohne Zumischung unter den nämlichen Bedingungen geprüft, nur eine geringe Wirkung, andererseits äussert der phosphorsaure und kohlensaure Kalk, wie er in den gebrannten Knochen oder Rückständen des Knochenleims ist, keine merkliche Wirkung auf die Vegetation. Ohne Zweifel hat die absorbirende Eigenschaft einer porösen Kohle, so wie die der Knochen, einen wirklichen Nutzen auf den Ackerboden, aber nur mit der Länge der Zeit kann diese sich herausstellen. Eine bemerkenswerthe Anomalie zeigt sich hinsichtlich der Rückstände der Raffinerien; kurz nach ihrer Ankunft aus der Fabrik ausgestreut, haben sie verschiedene Wirkungen gehabt, und bisweilen schienen sie der Vegetation schädlich zu sein, während, wenn sie einen oder zwei Monate, ehe sie ausgestreut wurden, in Haufen lagen, ihre Wirkung

weit anhaltender und günstig war; diess kam daher, dass diese Rückstände weniger gut von Zucker befreit waren als jetzt. Die ersten Wirkungen lieferten Alkohol, Kohlensäure, Milch- und Essigsäure, bis zu dem Augenblicke, wo die animalischen Stoffe, grössern Theil an der Zersetzung nehmend, stickstoffreiche Producte liefern konnten, wo ihrerseits die günstige alkalische Reaction vorherrschte.

Animalisirtes Schwarz (Noir animalisé). — Als der Werth der Rückstände der Raffinerien wohl begründet war, wurde die Production unzureichend, und eine besondere Fabrication, um diesem Uebelstande abzuhelfen, bestätigte die früheren Erfahrungen durch neue, nicht weniger merkwürdige Thatsachen. Man gelangte in der That dahin, eine Art künstliches Schwarz herzustellen, indem man zuerst eine kohlereiche Substanz mit kalkhaltiger vegetabilischer Erde, die bis zum Rothglühen in verschlossenen Gefässen erhitzt wurde, bereitete; die erdige Kohle wurde mit dem Zwei- oder Dreifachen an Excrementen gemischt, bis zur völligen Sättigung der desinficirenden Kraft, und dann mit 4 oder 5 p. C. coagulirtem und ausgepresstem Blute versetzt.

Der so erhaltene Dünger vereinigt alle Eigenschaften des schwarzen Rückstandes der Raffinerien in sich, sein Gehalt ist im Ganzen etwas höher, als ihn unsere Analysen anzeigen.

Diese Fabrication bietet in anderer Hinsicht ein neues Interesse dar, sie erlaubt nämlich, während des Räumens der Grube die Excremente zu desinficiren, deren tödtliche Aushauchungen alsbald aufhören. Man kann durch richtige Anwendung dieses Mittels die Gesundheit und das Leben der mit dem Räumen der Gruben beauftragten Menschen schützen, auch könnte man die schädlichen Ausdünstungen der Abdeckereien in der Nähe grosser Städte vermeiden; ferner kann man reichlich die als Gemüse dienenden Pflanzen, welche durch ihre grünenden Theile das Meiste absorbiren, hiermit düngen, ohne dass sie den geringsten fremden Geruch annehmen, eben so die Weideplätze, welche für die Milchküche bestimmt sind, ohne dass man zu fürchten hätte, dass ihren Producten irgend eine schlechte Eigenschaft zu Theil würde *).

---

*) Man hat letzthin diese heilsame Methode der Reinigung in

An verschiedenen Orten, in Frankreich und im Auslande, hat der Process der Desinfection bei landwirthschaftlichen Gegenständen, welcher durch die Academie der Wissenschaften empfohlen wurde, die Vortheile, die man sich von ihm versprochen hatte, gewährt.

Diese wichtige Operation, so wie die Bereitung der verschiedenen Sorten von reichem Dünger, werden gegen viele Irrthümer und Betrügereien schützen, welche ihre Zukunft bedrohen, da die Fabricanten, Consumenten und die Zwischenhändler sich vereinigen werden, um alle ihre Geschäfte auf den Gehalt des Productes, welcher durch die Menge Stickstoff bestimmt wird, zu gründen *).

Die Resultate unserer Beobachtungen auf dem Lande und unserer vergleichenden Analysen gehen dahin hinaus, die Wirkungen einer wichtigen Operation in der Landwirthschaft zu erklären, deren Nützlichkeit aber in gewissen Fällen sehr schwer zu begreifen sein würde, wenn man sich an die Theorie hielte, welche dem vegetabilischen Humus, der Ulminsäure, eine besondere Wichtigkeit als Dünger beilegt.

In einer bald folgenden Arbeit wollen wir die chemische Prüfung der Düngersorten fortsetzen, welche wir uns bis jetzt nicht haben verschaffen können, und besonders der Baumblätter, welche bei diesen Verhältnissen zur Zeit des Abfalls im Herbste zu untersuchen sind.

Paris angewandt. Die desinficirende Eigenschaft der kohlereichen Substanz liegt in der Porosität, wodurch alles Gas absorbirt wird, und in dem Vorhandensein einer geringen Menge Kalk, welcher das Schwefelwasserstoff-Ammoniak zersetzt und dem stinkenden Geruche dieser Verbindung einen leichten flüchtigen Geruch nach dem kaum veränderten Ammoniak beibringt.

*) Man sieht, wie leicht es sein würde, die Mischungen, aus 0,50 — 0,90 Steinkohlenstaub oder Holzkohlenstaub und schwarzer Asche der Picardie bestehend, zu entdecken, wenn sie als animalisirtes Schwarz oder als schwarzer Rückstand der Raffinerien verkauft werden.

Tabelle der Analysen und der vergleichsweisen Werthe der Düngersorten.

Name der Substanz.	Normaler Wassergehalt.	Gewicht der trocknen analysirten Substanz.	Der erhaltene Stickstoff in Cubikcentimetern.	Temperatur.	Barometerstand.	Stickstoff in d. trocknen Substanz.	Stickstoff in d. nicht trocknen Substanz.	Gehalt. Trockne Substanz.	Gehalt. Substanz im Normalzustand.	Bemerkungen.
		Gr.	Cb. C.	o.	M.					
Stalldünger	79,3	4,0755	66,1	9,2	0,745	1,95	0,40	100	100	
Erbsenstroh	8,5	0,600	10,0	10,5	0,744	1,95	1,79	100	447,5	
Hirsestroh	19,0	0,600	5,0	10,0	0,732	0,96	0,78	49	195	
Haidekornstroh	11,6	0,500	2,3	9,5	0,745	0,54	0,48	27	120	
Linsenstroh	9,2	0,600	5,7	10,5	0,743	1,12	1,01	57	250	
Weizenstroh	19,3	0,600	1,7	13,6	0,747	0,30	0,24	15	60	
id. id.	5,3	0,555	2,5	16	0,762	0,53	0,49	27,1	122,5	Alt, vom J. 1840 aus der Umgegend von Paris.
id. id.	5,3	0,723	2,8	16,5	0,764	0,43	0,41	22	102,50	Unterer Theil 0,67 d. Länge, Oberer Th., abgeschnitt. Aehren, 0,33 d. Länge *).
id. id.	9,4	0,474	5,8	16	0,762	1,42	1,33	72,82	332,5	
Roggenstroh	12,2	0,600	1,2	13,0	0,747	0,20	0,17	10	42,5	
id. id.	12,6	0,524	2,2	17,5	0,758	0,50	0,42	25,6	105	Ernte 1841, aus der Umgegend von Paris.
Haferstroh	21,0	0,600	1,8	13	0,744	0,36	0,28	18	70	
Gerstenstroh	11,0	0,600	1,3	14	0,750	0,26	0,23	13	57,5	
Weizenspreu	7,6	0,600	5,0	10,5	0,728	0,94	0,85	48	212,5	

trocknes Kraut von Erdäpfeln (*topinambours*)	12,9	0,354	1,8	18,0	0,746	0,48	0,37	22	92,5	
Madiakraut	14,8	0,860	2,0	16,3	0,767	0,66	0,57	33	142,5	
Heu einer natürl. Wiese	87,5	0,654	27,5	12,66	0,763	4,29	0,58	220	132,5	Grasarten.
Ginster	10,4	0,531	6,2	17,2	0,794	1,37	1,22	70	305	Stengel und Blätter.
Blätter d. rothen Rübe	88,9	0,500	19,0	7,5	0,745	4,50	0,50	230	125	
Blätter der Kartoffeln	76,0	0,476	9,5	10,0	0,745	2,30	0,55	117	137,5	Blätter zur Zeit d. Ernte.
Mohrrüben-Blätter	70,9	0,600	15,3	9,5	0,728	2,94	0,85	150	212,5	
Haidekraut-Blätter	7,0	1,082	18,0	11,0	0,758	1,90	1,74	97	435	An der Luft getrocknet.
Fucus digitatus	39,2	0,788	19,5	13,5	0,755	1,41	0,86	72	215	
id. id.	40,0	1,451	19,5	14,0	0,761	1,58	0,95	81	237,5	
Fucus saccharinus	40,0	1,170	32,0	13,0	0,755	2,29	1,38	117	345	An der Luft getrocknet.
id. id.	75,5	—	—	—	—	—	0,54	—	135	Frisch aus dem Meere.
Malzkeime	6,0	0,897	38,0	15,5	0,751	4,90	4,51	251	1127,5	
eingeackerte Kleewurzeln	9,7	0,638	9,5	10,0	0,746	1,77	1,61	90	402,5	Die Wurzeln an der Luft getrocknet.
Oelkuchen von Lein	13,4	0,500	25,3	9,0	0,750	6,00	5,20	307	1300	
Oelkuchen von Rübsen	10,5	0,500	22,7	5,0	0,749	5,50	4,92	282	1230	
Oelkuchen von Arachis	6,6	0,801	57,6	17,0	0,751	8,89	8,33	455	2082,5	
Oelkuchen von Madia	11,2	0,442	22,0	20,0	0,755	5,70	5,06	292	1265	
Oelkuchen aus Bodensatz	10,0	0,455	15,4	17,2	0,755	3,92	3,54	201	885	Frisches Fett, durch Pappelsägespäne gereinigt **).
Oelkuchen aus Bodensatz	7,67	4,246	21,5	19,66	0,767	0,58	0,54	30	135	Fischthran, durch Pappelsägespäne gereinigt.
Körner d. weissen Lupine	10,5	0,806	27,6	12,85	0,762	4,53	3,49	223	872,5	Gekocht u. getrocknet, aus Toskana.
Rückstand v. d. Weintrauben	48,2	0,6365	19,7	18,5	0,755	3,31	1,71	169	427,5	
Rückstand v. d. Weintrauben	—	2,055	62,0	17,0	0,768	3,56	1,83	182	457,5	
Rückstand d. Runkelrübe	9,3	0,390	4,2	15,0	0,754	1,26	1,14	64	285	An der Luft getrocknet.

*) Das Verhältniss des Gewichtes der 0,67 der Länge von der untern Partie zu den 0,33 des obern Theils ist wie 93:23.

**) Fett aus Haushaltungen, welches von den Seifensiedern gesammelt wird.

Tabelle der Analysen und der vergleichsweisen Werthe der Düngersorten.

Name der Substanz.	Normaler Wassergehalt.	Gewicht der trocknen analysirten Substanz.	Der erhaltene Stickstoff in Cubikcentimetern.	Temperatur.	Barometerstand.	Stickstoff in d. trocknen Substanz.	Stickstoff in d. nicht trocknen Substanz.	Gehalt. Trockne Substanz.	Gehalt. Substanz im Normalzustand.	Bemerkungen.
Rückstand d. Runkelrübe	70	—	—	—	—	—	0,378	64	85	Frisch aus der Presse.
Rückst. der Kartoffeln	73,0	1,130	19	18	0,7635	1,95	0,526	100	131,5	Gepresst.
Saft der Kartoffeln	95,4	0,373	26,5	17,66	0,7635	8,28	0,376	424,6	94	Nach vierstündigem Absezzen decantirt.
Stärkemehlwasser	99,15	—	—	—	—	8,28	0,070	424,6	17,5	Gewaschen mit 4 Volumen Wasser.
id. id.	99,25	—	—	—	—	8,28	0,062	424,6	15,5	Gewaschen mit 5 Volumen Wasser.
Absatz d. Stärkemehlw.	80	0,759	18	19	0,757	1,81	0,36	92	90	In Haufen abgetropft.
id. id.	15	—	—	—	—	1,81	1,538	92	384,5	An der Luft getrocknet.
Düngerjauche	99,6	0,651	20	13	0,768	1,54	0,059	78	1,475	Durch den jährlichen Regen ausgewaschen.
Sägespäne v. Acaciaholz	25,0	0,755	2,5	13,0	0,755	0,38	0,29	19	72,5	An der Luft getrocknet.
id. id.	25,0	1,021	2,75	18,0	0,762	0,31	0,23	15	57,5	An der Luft getrocknet.
Sägespäne v. Tannenholz	24	1,098	2,00	14,0	0,767	0,22	0,16	11	40	An der Luft getrocknet.
id. id.	24	1,168	3,0	10,5	0,760	0,31	0,23	15	57,5	An der Luft getrocknet.
Sägespäne v. Eichenholz	26,0	1,485	9,0	7,0	0,759	0,72	0,54	36	135	An der Luft getrocknet.
feste Excremente v. Kühen	85,9	1,077	21,0	13,1	0,741	2,30	0,32	117	80	
Harn von Kühen	88,3	1,173	39,0	16,0	0,736	3,80	0,44	194	110	

gemengte Excrem. v. Kühen	84,3	—	—	—	—	2,59	0,41	183	109,5	Berechnetes Resultat.
feste Excremente v. Pferden	75,8	1,126	21,0	18	0,755	2,9	0,55	113	137,5	
Pferdeharn	79,1	1,218	126,0	12,4	0,766	12,50	2,61	641	652,5	Das Pferd soff sehr wenig.
gem. Excrem. v. Pferden	75,4	—	—	—	—	3,02	0,74	154	185	Der Harn sehr concentrirt.
id. id. v. Schweinen	81,4	0,995	29,3	20,0	0,754	3,37	0,63	172	157,5	
id. id. v. Schafen	63,0	0,890	23,0	19,8	0,762	2,99	1,11	153	277,5	
id. id. v. Ziegen	46,0	0,873	29,0	18,0	0,764	3,93	2,16	201	540	
Taubenmist	9,6	0,8335	64,8	16,3	0,765	9,02	8,30	462	2075	Von Bechelbronn.
flamänd. flüssiger Dünger	—	3,671	5,8	15,3	0,756	—	0,19	—	47,5	Analysirt im Normalzustande.
id. id. id.	—	2,871	5,5	14,7	0,754	—	0,22	—	55	id. id.
Poudrette von Belloni	12,5	0,927	34,0	11,0	0,762	4,40	3,85	225	962,5	An der Luft getrocknet.
id. v. Montfaucon	41,4	1,937	45	19	0,760	2,67	1,56	137	390	
Austerschalen	17,9	1,995	6,8	13,0	0,751	0,40	0,32	20	80	
Goëmon, gebrannt	3,8	0,864	3,0	19,0	0,753	0,40	0,38	20	95	
Lampenruss	15,6	0,685	8,1	18,5	0,753	1,59	1,35	81	337,5	
Holzruss	5,6	0,650	7,4	19,8	0,755	1,31	1,15	67	287,5	
Schlamm aus dem Flusse Morlaix	3,7	0,965	3,5	18,5	0,752	0,42	0,40	21	100	
Trèz von der Rhede von Roscof	0,5	0,799	0,9	16,8	0,767	0,14	0,18	7	32,5	Meersand.
Merl	1,038	5,598	25	18,5	0,763	0,517	0,512	26,5	128	id.
Asche aus der Picardie	9,2	0,491	3,0	15,0	0,755	0,71	0,65	36	162,5	An der Luft getrocknet.
trocknes Muskelfleisch	8,5	0,422	52,0	17,0	0,757	14,25	13,04	730	3260,0	id. id.
gesalzener Kabeljau	38	0,6765	64,0	20,0	0,7625	10,862	6,700	557,0	1675,0	Wasser und Salz.
gewaschner u. getrockneter Kabeljau	10	0,499	80,50	19	0,7675	18,74	16,86	961	4215,0	An der Luft getrocknet.
trocknes lösliches Blut	21,43	0,318	42,5	18	0,763	15,503	12,18	795	3045,0	Käufliches.
flüssiges id. id.	81,01	—	—	—	—	—	2,945	795	736	Aus den Schlächtereien.
id. id. id.	82,5	—	—	—	—	—	2,712	795	580	Von Pferden.
coagulirtes u. gepresstes	73,45	0,316	47,25	22	0,7627	17	4,514	871	1128,5	Aus der Presse.
trocken u. unlöslich	12,5	—	—	—	—	17	14,875	871	3719,0	Im Ganzen getrocknet.
Federn	12,9	0,64	9,6	15,0	0,755	17,61	15,34	903	3835,0	

Tabelle der Analysen und der vergleichsweisen Werthe der Düngersorten.

Name der Substanz.	Normaler Wassergehalt.	Gewicht der trocknen analysirten Substanz.	Der erhaltene Stickstoff in Cubikcentimetern.	Temperatur.	Barometerstand.	Stickstoff in d. trocknen Substanz.	Stickstoff in d. nicht trocknen Substanz.	Gehalt. Trockne Substanz.	Gehalt. Substanz im Normalzustand.	Bemerkungen.
die Kraushaare v. Stieren	8,9	0,180	23,4	15,2	0,750	15,12	13,78	775	3445,0	
Lumpen aus Wolle	11,28	0,267	46,5	18,5	0,763	20,26	17,978	1038,9	4494,7	
Hornspäne	9,0	0,184	25,1	17,2	0,752	15,78	14,36	809	3590	
Maikäfer	77	0,607	74	21	0,7625	13,931	3,204	714,4	801,0	
ausgeschmolzene Knochen	7,49	0,473	30,5	16,75	0,766	7,58	7,016	388	1754,0	An der Luft getrocknet.
feucht — —	30	—	—	—	—	—	5,306	—	1326,5	Gekauft.
	8	—	—	—	—	—	6,215	—	1553,75	Enthält 0,10 Fett.
Rückst. des Knochenleims	42,0	4,860	38,5	18,55	0,758	0,912	0,528	46,7	133	
Leimrückstände	33,61	0,876	43,0	18,50	0,754	5,625	3,734	288,4	933,5	Aus d. Fabrik erhalten.
Talgtresterkuchen	8,18	0,523	58,50	17,0	0,757	12,934	11,875	663,2	2968,75	
animalisches Schwarz der Raffinerien	47,7	1,046	18,0	15,0	0,767	2,04	1,06	104	265	Käufliches.
animalisirtes Schwarz der Raffinerien	44,6	2,742	46,25	18,50	0,764	1,96	1,090	100,5	272,5	Seit 11 Monaten hergestellt.
animalisirtes Schwarz der Raffinerien	42	1,963	50	18,50	0,764	2,958	1,242	151,6	310,5	Frisch bereitet.



Uebersichtliche Tabelle der Aequivalente verschiedener Düngersorten.

Substanz.	Aequivalente der trocknen Substanz.	Aequivalente der Substanz im Normalzustande.	Bemerkungen.
Stalldünger	100	100	
Erbsenstroh	100	22,3	
Hirsestroh	203	51,28	
Haidekornstroh	361,1	83,33	
Linsenstroh	174	39,6	
Weizenstroh	650	166,66	
id.	367	81,6	Alt, aus d. Umgegend von Paris.
id. Unterer Theil	453,4	97,5	0,67 der Länge.
id. Oberer Theil	137,3	30,0	0,33 der Länge.
Roggenstroh	975	235,2	
id.	390	95	1841 a. d. Umgegend v. Paris.
Haferstroh	541,66	142,85	
Gerstenstroh	750	173,9	
Weizenspreu	207,4	47	
trocknes Kraut von Erdäpfeln	453,48	108,1	
Madiakraut	295,45	70,1	
Ginster	142,3	32,73	
grüne Blätter d. Runkelrübe	43,3	80	
Blätter der Kartoffeln	84,78	72,72	
Blätter der Möhren	66,3	47	
Haidekraut-Blätter	102,6	22,9	
Fucus digitatus	138,8	46,5	
id. id.	123,4	42,1	
Fucus saccharinus	85	28,9	
id. id.	—	74	Frisch aus dem Meere.
Malzkeime	39,7	8,8	
untergeackerte Kleewurzeln	110,16	24,8	
Oelkuchen von Lein	32,5	7,69	
Oelkuchen von Rübsen	35,45	8,18	
Oelkuchen v. *Arachis hypogaea*	21,19	4,62	
Oelkuchen von *Madia sativa*	34,2	7 9	
Oelkuchen von Bodensatz	332,0	74,97	Fischthran, gereinigt durch Sägespäne von Pappeln.
Oelkuchen von Bodensatz	49,7	11,3	Frisches Fett, durch Sägespäne von Pappeln gereinigt.

Uebersichtliche Tabelle der Aequivalente verschiedener Düngersorten.

Substanz.	Aequivalente der trocknen Substanz.	Aequivalente der Substanz im Normalzustande.	Bemerkungen.
Körner d. weissen Lupine	44,8	11,4	
Rückstand v. Weintrauben	58,9	23,39	
id. id.	54,77	21,85	
Rückstand d. Rünkelrübe	154,7	35	An d. Luft getrocknet.
id. id.	—	105,8	Aus der Presse.
Rückstand von Kartoffeln	100	76	
Saft der Kartoffeln	23,30	106,38	
Stärkemehlwasser	—	571,42	Gewaschen mit d. 4fachen Vol. Wasser.
id. id.	—	645,16	Gewaschen mit d. 5fachen Vol. Wasser.
Absatz d. Stärkemehlwass.	107,7	111,1	In Haufen abgetropft.
id. id.	—	24,5	An d. Luft getrocknet.
Düngerjauche	126,6	67,7	Durch den Regen während eines Jahres ausgewaschen.
Sägespäne von Acaciaholz	513,1	137,9	An d. Luft getrocknet.
id. id.	629,3	173,9	id. id.
id. von Tannenholz	886,3	250	id. id.
id. id.	629,3	173,9	id. id.
id. von Eichenholz	256	74	id. id.
feste Excremente v. Kühen	84	125	
Harn von Kühen	51,3	90,9	
gemengte Excremente von Kühen	75,2	97,5	Berechnetes Resultat.
feste Excremente v. Pferden	88,2	72,7	
Pferdeharn	15,5	15,3	Das Pferd soff wenig; concentrirter Harn.
gemengte Excremente von Pferden	64,05	54	
gemengte Excremente von Schweinen	57,86	63,4	
gemengte Excremente von Schafen	65,2	36	
gemengte Excremente von Ziegen	49,6	18,5	
Taubenmist	21,6	4,8	
flüssiger flamändischer Dünger	—	210,5	
flüssiger flamänd. Dünger	—	181,8	

Uebersichtliche Tabelle der Aequivalente verschiedener Düngersorten.

Substanz.	Aequivalente der trocknen Substanz.	Aequivalente der Substanz im Normalzustande.	Bemerkungen.
Poudrette v. Belloni	44,3	10,3	Getrocknet an d. Luft.
id. v. Montfaucon	73	25,6	Wie sie den Landwirthen verkauft wird.
Austerschalen	487,5	125	
Goëmon, gebrannt	487,5	105,26	
Lampenruss	122	29,62	
Holzruss	148,85	34,78	
Schlamm vom Flusse Morlaix	464,28	100	
Trèz von der Rhede von Roscof	1392,85	307,69	
Merl	377,17	78,1	
Asche aus d. Picardie	274,6	61,5	
trocknes Muskelfleisch	13,6	3,06	
gesalzener Kabeljau	17,95	5,97	
gewaschener und gesalzener Kabeljau	10,40	2,37	
trocknes lösliches Blut	12,64	3,28	
flüssiges id.	—	13,3	
id. id.	—	14,74	
coagulirtes und gepresstes Blut	11,47	8,86	
trocknes unlösliches Blut	11,47	2,69	
Federn	11	2,60	
Kraushaare von Stieren	12,89	2,9	
wollene Lumpen	9,62	2,22	
Hornspäne	12,35	2,78	
Maikäfer	14,14	12,7	
Knochen, ausgeschmolzen	25,72	5,70	
id. feucht	—	7,54	
id. fettig	—	6,43	
Rückstand d. Knochenleims	213,8	75,75	
Leimrückstände	34,6	10,8	
Talgtresterkuchen	15,07	3,36	
animalisches Schwarz der Raffinerien *)	95,5	37,7	
animalisirtes Schwarz der Raffinerien	98	36,69	
animalisirtes Schwarz der Raffinerien	65,9	32,2	

*) Die wahre Wirkung dieser drei letzten Düngersorten ist das Fünffache von dem, was durch den Gehalt oder das Aequivalent angezeigt wird.

IX.

Ueber die Düngerarten und ihren verhältnissmässigen Werth.

Von

BOUSSINGAULT und PAYEN.

Zweite Abhandlung.

(Annales de chim. et phys. Troisième Série. Tom. VI. Dec. 1842.)

In der ersten Abhandlung haben wir den verhältnissmässigen Werth der Düngerarten durch die Analyse zu bestimmen gesucht. Die praktischen Beobachtungen, die wir seitdem gemacht haben, scheinen das Princip, welches wir als Basis dieser Schätzung aufstellten, zu rechtfertigen, wenigstens ist kein bedenklicher Einwurf gemacht worden, und das Wohlwollen, mit welchem die aufgeklärten Praktiker unsere ersten Versuche aufgenommen haben, hat uns bestimmt, unsere Arbeit durch Prüfung aller Düngersorten, welche wir erlangen konnten, zu vervollständigen.

Zum Verständniss der in der zweiten Abhandlung aufgezeichneten Beobachtungen reicht es hin, die Erklärung zu widerholen, welche wir von den kräftigeren Düngersorten gegeben haben; jetzt wie vorher scheint diese Bestimmung den genauen Ausdruck wohlbegründeter Thatsachen zu enthalten.

Die Düngersorten haben um so mehr Wirkung, je grösser die Menge der stickstoffhaltigen Substanz ist und je mehr sie vorherrscht, besonders im Verhältniss zu der organischen nicht stickstoffhaltigen Substanz, und endlich, je langsamer die Zersetzung der quaternären Verbindung vor sich geht und den Fortschritten der Vegetation folgt *).

Wir haben hier die Absicht, die Wirkung der Düngerarten festzustellen, welche für cultivirten Boden anwendbar sind, der die Rückstände der vorhergehenden Ernten enthält, d. h. vegetabilische Ueberreste, welche arm an stickstoffhaltiger Sub-

---

*) Es ist daher der gebundene Stickstoff in der Substanz, welcher besonders nützlich, und dessen Menge ben Reichthum des Düngers anzeigt.

stanz, aber reich an organischen, erdigen Theilen sind. Man muss übrigens mit uns voraussetzen, dass die einsichtsvolleren Landwirthe sich theilweise und zu niedrigen Preisen die Mineralsubstanzen verschaffen können, welche die normale Zusammensetzung des Bodens erhalten und so den Einfluss des Düngers sichern.

Wenn der auf den Feldern ausgestreute Dünger *allein* in die vegetabilische Ernährung einginge, so müsste er alle organischen und unorganischen Elemente enthalten, die, ohne von der Atmosphäre entlehnt zu sein, endlich während des Lebens der Pflanze assimilirt werden und in der Ernte enthalten sind. In diesem Falle müsste auch der Dünger nach der Beschaffenheit der Erde, nach dem Klima, nach der Zeit, nach der Art der cultivirten Pflanze, nach der Lage und Abhängigkeit des Erdbodens, endlich nach dem Einflusse des Untergrundesund der Rückstände der vorhergehendenErnte sich verändern. Wenn man diese Hypothese annähme, so würde die Zusammensetzung der Düngersorten so complicirt und verschieden sein, dass es unmöglich eine Grundregel geben könnte; die wissenschaftlichen Angaben würden umsonst sein, denn man könnte nicht dahin gelangen, die verlangten Bedingungen mit Vortheil zu vereinigen. Es ist daher passend, wie man es schon seit langer Zeit gethan hat, die Substanzen, welche die Fruchtbarkeit des Bodens bezwecken, in zwei grosse Hauptclassen einzutheilen. Die unorganischen Verbindungen tragen unabhängig von den chemischen Eigenschaften, welche sie dem Boden mittheilen, indem sie ihm die zur volkommenen Entwickelung der Pflanzen unerlässlichen mineralischen Stoffe verschaffen, offenbar zur Verbesserung der physischen Eigenschaften des bebauten Bodens bei. Es sind diess die für gewisse Pflanzen besonders sich eignenden Salze, wie der Gips für die Leguminosen, denn diejenigen Salze, welche man in den meisten Pflanzen findet und die alkalische Reaction haben, wie der Kalk, die Natron- und Kalilaugen, die Asche vom Holz, begünstigen auf allen Bodenarten die Vegetation. Diese für den Landwirth so nützlichen Substanzen werden mit dem Namen Verbesserungs- oder Reizmittel bezeichnet.

Man kann die Substanzen, mit deren Hülfe man den Pflanzen die zu ihrer productiven Entwickelung nöthige Feuchtigkeit

zukommen lassen kann, sowohl als Reizmittel als auch als Dünger betrachten; die in Lachen macerirten Pflanzenüberreste, die Bewässerung, welche so oft selbst da, wo es möglich wäre, sie anzuwenden, vernachlässigt wird, dienen zur Erreichung dieses wichtigen Zieles.

Die eigentlich sogenannten Düngerarten sind organischen Ursprungs, sie müssen auf den Feldern in Ermangelung der gasförmigen oder löslichen Nahrungsmittel das liefern, was die Pflanzen assimiliren können.

Unter den Nahrungsmitteln betrachtete man sonst mit Unrecht diejenigen als die vorzüglichsten, welche die reichlichste Menge Kohlensäure liefern konnten. Diess geschah, wir wiederholen es, mit Unrecht, denn diese sind beinahe immer in stets bebauten Aeckern im Ueberflusse vorhanden, während die stickstoffhaltigen fäulnissfähigen Substanzen, welche die schnellste Zersetzung erleiden, natürlich viel häufiger dem Boden wieder zurückgegeben werden müssen; man muss daher stets auf seine Versorgung mit diesen Substanzen denken, da sich dieselben immer erschöpfen. Man kann daher mit gutem Rechte den Landwirthen diese als die wichtigsten bezeichnen, und wenn man ihr Verhältniss in dem gewöhnlichen Dünger genau bestimmt, so wird man nützliche Anweisungen geben und das beste Mittel liefern können, die für die Landwirthe nachtheiligen Betrügereien in Bezug auf den im Handel vorkommenden Dünger zu verhindern *).

Diess ist heut zu Tage eine Frage, welche durch die zahlreichsten und übereinstimmendsten Thatsachen entschieden und im Allgemeinen durch die ausgezeichnetsten Landwirthe angenommen worden ist.

Es ist auch bekannt, dass gewisse Düngersorten zugleich verbessern, anreizen und mehr oder weniger stickstoffreiche organische Nahrungsmittel und Wasser liefern; diess sind grösstentheils Düngerarten, welche in Folge selbst der vielfachen

---

*) Die zahlreichen Streitigkeiten zwischen den Landwirthen und Kaufleuten in Bezug auf den desinficirten Dünger und das Knochenschwarz der Raffinerien haben gezeigt, wie die alte Prüfungsmethode betrüglich war; die Bestimmung des Stickstoffes ersetzt sie mit Vortheil.

Leistungen, die sie erfüllen, dem Boden und den besonderen Pflanzen angemessen werden müssen; feuchte passen für trockene oder sandige Aecker, hitzige für thonigen, feuchten und kalten Boden.

Was die reichen Düngersorten, welche in entferntere Gegenden geschickt werden können, betrifft, so können sie mit Vortheil auf jedem Boden und für jede Pflanze angewandt werden, vorausgesetzt, dass man ihre Wirkung begünstigt und die Einwirkung des Bodens durch Verbesserungen und durch auf den Orten selbst, oder nicht weit von der Benutzung des Landes angebrachte Ueberrieselungen unterstützt.

Um diesen Gegenstand klarer herauszustellen, wollen wir ein schon anderwärts aufgeführtes Beispiel wieder erwähnen.

Auf einem trocknen sandigen Boden, wo Dünger, der sehr stark mit Wasser getränkt ist, sehr vortheilhaft gewesen wäre, suchte man diesen Dünger durch eine entsprechende Menge trocknes Blut zu ersetzen; was vorauszusehen war, geschah; es blieb die Ernte aus.

Kann man hieraus schliessen, dass ein an stickstoffhaltiger Substanz sehr reicher Dünger auf einem leichten Boden ohne Nutzen oder schädlich sei? Nein, denn ohne Zweifel würde ein ähnlicher Dünger, gemischt in geringem Maasse mit frischem, in der Art, dass man im Ganzen dieselbe Menge Stickstoff damit vereinigte, die Vegetation schöner und die Ernte weit reichlicher gemacht haben als bei der gewöhnlichen Bestellung, wo der frische Dünger allein angewandt wird.

Auf diese Weise sichert auch der grüne Dünger oder die einfache Bewässerung die Wirksamkeit der hitzigen Dünger auf sandigem und trocknem Boden *).

Nachdem auf diese Weise die Beschaffenheit und der Werth

---

*) Das getrocknete Blut, welches bei der Düngung der Zuckerrohrplantagen in den Colonien so schöne Resultate hervorbringt, ist um so mehr zu dieser besondern Cultur geeignet, je mehr es stickstoffhaltige Nahrung liefert, ohne in den Boden Mineralsubstanzen zu bringen, welche in anderen Düngersorten sehr reichlich vorhanden sind und bei der Gewinnung des Zuckersaftes ein grosses Hinderniss abgeben würden.

der Angaben, welche man aus unseren Analysen ziehen kann, festgestellt ist, so fügen wir noch einige besondere Beobachtungen über die Substanzen, welche in dieser neuen Arbeit erwähnt sind, hinzu.

Blätter, die im Herbste abgefallen sind. Wir haben mit Absicht die Zeit gewählt, wo die Blätter freiwillig auf die Erde fallen; in dieser Zeit fängt in der That die Wirkung an, welche sie als Dünger äussern, später kann man nicht eine feste Zeit bestimmen, wo ihre Zersetzung anfängt.

Unter den im Walde vorkommenden Arten sind die Eichen- und Buchenblätter ungefähr von demselben Werth, sie repräsentiren wenigstens das Dreifache ihres Gewichtes an Normaldünger, und man begreift hierdurch 1) die Verbesserung, welche in der oberflächlichen Lage des Bodens die Blätterüberreste im Allgemeinen herbeiführen; 2) den Schaden, den die Wegnahme dieser Blätter verursacht; 3) endlich den Vortheil, welchen man bei der Anwendung dieses Düngers zur Urbarmachung davon ziehen könnte.

Die Kraft der Blätter als Dünger ist im Elsass in allen Gemeinden, welche nahe an Wäldern liegen, bekannt; in solchen Gegenden bekommt das Vieh keine andere Streu, und diese ist, wie die Analyse beweist, schon ein Dünger von hohem Werthe.

Madia sativa. Diese Pflanze scheint vortheilhaft zu einem grünen Dünger verwandt werden zu können. Diess war wenigstens der erste Gedanke von Bazin (*du Ménil-Saint-Firmin, Oise*), und die ersten Resultate ermuthigen zu neuen Versuchen.

In zwei Monaten bedeckt sich bei günstiger Jahreszeit ein Acker von guter Beschaffenheit mit fusshohen blühenden Pflanzen. Diess ist die Zeit, sie einzuackern, wo mir auch Bazin eine Probe der Pflanze, der Wurzeln, Stengel, Blätter und Blüthen schickte. Das Ganze, der Analyse unterworfen, zeigte einen Gehalt, welcher etwas den vom Stalldünger überschritt *).

*) Trocknet man diesen grünen Dünger, so ist sein Reichthum $2^1/_2$mal grösser als der der trocknen Stengel der Madia, welche nach der Körnerproduction analysirt wurden.

Das Gewicht der Ernte, welche Bazin auf 12500 Kgr. auf den Hektare anschlug, würde nach diesem Landwirth leicht auf einem mittelmässigen Boden erhalten werden, wenn das Jahr etwas feuchter und so der Entwickelung von krautartigen Pflanzen günstiger gewesen wäre als das Jahr 1842.

Zweige und Blätter von Buchsbaum. Wir haben den Buchsbaum mit seinen jungen Trieben, Zweigen und Blättern analysirt, so wie man ihn im Süden abschneidet, nach der uns von de Gasparin ertheilten Nachricht; dieser grüne Dünger wird ausserdem ganz einfach bereitet, indem man ihn auf die Strassen bringt und von den Pferden und Fussgängern zertreten lässt.

Man sieht aus den in der Tabelle verzeichneten Zahlen, dass die Menge Stickstoff sich sehr der der Buchen- und Eichenblätter nähert.

Rückstände der zu Cider verwandten Aepfel. Für mehrere Landwirthe ist es noch eine Frage, ob die Rückstände von Aepfeln noch als wirklicher Dünger betrachtet werden können, oder ob sie nicht mehr schaden als nützen. Diese beiden Ansichten sind auf Thatsachen gegründet. Auf Boden, der sehr arm an kohlensaurem Kalk ist, haben diese Rückstände im Allgemeinen sehr schlechte Wirkung hervorgebracht, und auf anderen Boden sind sehr nachtheilige Folgen beobachtet worden, wenn dieselben allein oder nur mit wenig Erde gemischt, zu nahe an die Wurzeln der Pflanzen gebracht werden. Dieser schädliche Einfluss scheint von der sauren Reaction der in diesen Rückständen löslichen Theile herzurühren, und in der That, wenn man sie mit einer hinlänglichen Menge Lauge tränkt, dass sie ein wenig alkalisch reagiren, hört der Uebelstand auf, und die gute Wirkung des Düngers steht im Verhältniss mit der Menge stickstoffhaltiger Substanz, welche er besitzt.

Die Flüssigkeit, mit der er durchzogen ist und welche er sehr fest hält, giebt ihm die Eigenschaften eines feuchten Düngers, der besonders auf sandigen Boden passt.

Im Elsass düngt der eine von uns schon seit langer Zeit und erfolgreich die Erdäpfel mit den Rückständen von Aepfeln, mit Weintrestern vermischt, in einem thonigen und hinreichend kalkigen Boden. Im Allgemeinen sind diese Rückstände wie alle sauren Producte unter die Düngersorten zu stellen; ihre saure

Eigenschaft macht sie geeignet, die ammoniakalischen Dämpfe zurückzuhalten.

Rückstände von Hopfen. Diese Rückstände von Bierbrauereien, welche man überall als schädlich wegwarf, werden jetzt an einigen Orten angewandt; sie dienen dazu, den festen Boden aufzulockern. Man kann sie sehr verbessern, wenn man sie an der Luft trocknen lässt, hierauf mit der Streu für das Vieh mischt; sie dienen alsdann zur Aufnahme des Urins, und die Zunahme der stickstoffhaltigen Substanz ist um so vortheilhafter, als diese die Menge und den Einfluss der nicht stickstoffhaltigen organischen Substanz vermindert. Man wird sich von der Zunahme an Stickstoff überzeugen, wenn man den Gehalt an Harn bei diesen Verhältnissen in Betracht zieht.

Schaum von der Abklärung des Runkelrübensaftes. Dieser Schaum, welcher in Zuckerfabriken erhalten wird, besteht aus albuminreichen Substanzen, welche durch die Temperatur und durch einen Ueberschuss an Kalk coagulirt sind; sie haben eine deutliche alkalische Reaction, die organische Substanz, welche sie enthalten, ist weit reicher an Stickstoff als die des Düngers; die praktischen Beobachtungen zeigen, dass ihre nützliche Wirkung den Angaben der Theorie entspricht; im Normalzustande gepresst, aber noch feucht, entsprechen 7465 Kgr. 10,000 Kgr. Stalldünger.

Der aus der Presse kommende Schaum hat eine plastische Consistenz, welche seine gleichförmige Vertheilung auf dem Boden verhindert; man muss daher, um diesen Uebelstand zu vermeiden, den Schaum bis zu dem Puncte trocknen lassen, wo die Masse zerreibbar wird, man zerschlägt sie dann mit einer Keule, oder bringt sie auf einen verticalen Mühlstein und wendet sie dann leicht wie andere pulverige Dünger an.

In der Zeit, wo der Runkelrübenzucker besonders gefertigt wird, Ende September bis Januar, würde das Trocknen des Schaumes langsam gehen und kostspielig sein, es ist daher vortheilhafter, den Schaum mit Wasser zu vermischen, um einen nur dünnen Brei zu erhalten, welchen man ohne Schwierigkeit mit dem Dünger mischt, wenn man nicht vorzieht, diesen Stoff wie den flamändischen Dünger auszugiessen.

Rückstand der macerirten Rüben. Dieser Rückstand, welcher beinahe vollkommen allen Zucker durch das Maceriren

verloren hat, ist ärmer an stickstoffhaltiger Substanz als der Rückstand vom Pressen; er enthält eine weit grössere Menge Wasser, und auch sein Werth als Dünger würde nur das 0,022 des Stalldüngers sein. Sein Aequivalent, durch 4136 dargestellt, wenn der Stalldünger 100 ist, zeigt, dass man ungefähr das 41fache von ihm auf eine gleich grosse Fläche anwenden müsse. Die praktischen Versuche im Grossen stimmen mit den Resultaten der Analyse überein; selbst wenn man diesen Rückstand auf ein geringeres Volumen durch besonderes Auspressen eines Theils des Wassers gebracht hat, ist er immer nur ein schwacher Dünger, der im Allgemeinen die Kosten des Transports nicht ersetzt.

Oelkuchen. Unter denen, welche wir seit der Bekanntmachung unserer ersten Abhandlung analysirt haben, sieht man, dass die reichsten von Dötter, Mohnsamen und Nüssen herrühren, welche sich so ziemlich gleich sind; hierauf folgen die Oelkuchen von Hanfsamen, Baumwollensamen und von Buchekern. Die letzteren werden als sehr holzig stets zur Feuerung verwandt, das Product der Buchecker an Oel ist ausserdem sehr verschieden. Das Ausziehen und Reinigen des Oeles von Baumwollensamen hat in Frankreich einen neuen Industriezweig eröffnet, welcher einen für unsere Landwirthschaft nützlichen Rückstand zurücklässt. Sein Werth als Dünger ist ungefähr das Zehnfache von dem Normaldünger, wie diess der Gehalt dieser beiden Düngersorten angiebt.

Dünger aus den Herbergen des Südens. Wir haben ihn mit de Gasparin, dem wir alle Anweisungen über seine Anwendung verdanken, analysirt. Dieser Dünger kommt von der Streu und den Excrementen der Pferde und Maulesel, welche mit Heu und Gerste gefüttert werden.

Die Probe war einen Monat später, nachdem er auf einen Haufen zusammengeworfen worden war, genommen, sie war noch warm, aber feucht genug; das Stroh, das er enthielt, war erweicht, zertreten, aber ohne merkliche Zersetzung; es wog in diesem Zustande 660 Kilogrammen der Cubikmeter, und bis auf 820 Kilogrammen, wenn man ihn stark zusammendrückte; er enthielt 0,3942 trockne Substanz, was dem 0,725 seines Gewichtes an

organischer Substanz entspricht; der gewöhnliche feste Preis dieses Düngers ist 1 Fr. 30 Centimen für 100 Kilogr. Diese Menge giebt dem Landwirthe einen Zuwachs an Producten, welcher 2 — 5 Francs auf feuchtem Boden und nur 93 Centimen bis 1 Franc in trocknem sandigem Boden geschätzt wird. Diese der Beachtung würdige Thatsache zeigt die ganze Wichtigkeit der günstigen Umstände bei der Wirkung des Düngers.

Man wird auch bemerken, dass der Dünger der Gasthäuser leicht zweimal so reich als der Normaldünger der Ställe ist; diess erklärt sich aus der geringeren Menge Wasser, welche er enthält, und aus der mehr substantiellen Nahrung, welche den Thieren gereicht wird; er nähert sich dem Dünger von Pferden.

Guano. Unter die Düngersorten, welche wir uns während der Zeit nicht verschaffen konnten, wo unsere vorhergehende Arbeit veröffentlicht war, gehört auch der Guano, dessen günstige Wirkung in der Praxis so wohl begründet war. Seitdem ist dieser Dünger in beträchtlicher Menge in England eingeführt worden, und mehrere Landwirthe haben ihn im Grossen angewandt.

In England hat man den Guano vorläufig gemengt mit einem Viertel seines Volumens gepulverter Holzkohle angewandt; diese Mischung scheint uns zur Erleichterung des Ausstreuens auf den Acker, was eine wichtige Bedingung bei der Anwendung sehr reicher Düngersorten ist, passend. Der eine von uns hat vor langen Jahren den nützlichen Einfluss der porösen Kohle gezeigt, sie besteht in der Verhinderung der freiwilligen Zersetzung und der Aufnahme eines Theils der Gase.

Die auf einem Acker Land angewandte Masse entspricht dem Mittel der durch unsere Analyse gefundenen Aequivalente, aber man kann noch nichts Genaues über die erhaltenen Resultate angeben, denn die Mengen Stickstoff sind nach den Orten, wo man ihn in den ungeheuern Lagern von Vögelexcrementen gegraben hat, verschieden. Diess ist ein Grund mehr für die Kaufleute und Consumenten, sich nach den Angaben der chemischen Analyse zu richten.

Der auf Veranlassung des Ministers eingeführte Guano war zweimal reicher als der von englischen Pächtern erhaltene, selbst rein von einigen sandigen Theilen.

Dieser letztere hat eine ziegelrothe Farbe und einen deutlichen Geruch nach gewissen wilden Vögeln; ein anderer von graulicher Farbe hat einen stinkenden Geruch.

Einige Landwirthe haben gute Resultate erhalten, indem sie den Guano mit dem Samen ausstreuten; eben so wendet man ihn in Peru an.

Die in mehreren Culturen erhaltenen Wirkungen haben den Preis dieses Düngers höher, als ihn sein theoretisches Aequivalent bestimmt, gestellt.

Man kann eine grosse Aehnlichkeit in der Zusammensezzung und Wirkung zwischen dem Guano und Taubendünger finden, dessen Gehalt sich in der Mitte von zwei Qualitäten Guano befindet. Der Taubendünger wird in dem Departement von Vienne zu 3 Francs 75 Cent. bis 5 Francs das Hectoliter, welches 40 Kilogr. wiegt, verkauft; er kostet noch mehr bei den Landwirthen um Lille, welche ihn aus der Umgegend von Arras einführen und seine gute Wirkung zu schätzen wissen.

Seidenraupenkoth mit Laub und abgehaspelte Puppen. Diess sind Rückstände, welche bis in letzterer Zeit im Allgemeinen in den Haspelanstalten und Seidenzüchtereien weggeworfen wurden und nur durch ihre fauligen Dünste schadeten.

Man wendet sie jetzt als Dünger an, und wir müssen hier in dieser Hinsicht wiederholen, was wir von den Vortheilen der Desinficirung gewisser fauliger Dünger durch Kohle gesagt haben.

Der Gehalt des Kothes der Seidenraupen in ihrer fünften und sechsten Periode, wo er sehr reichlich ist, ist beinahe ganz gleich und beträgt das Neunfache vom Normaldünger.

Was die Puppen betrifft, so sind sie nur das Fünffache ihres Gewichtes an Stalldünger werth, da wir sie feucht analysirt haben, wie sie aus den Abhaspelanstalten kommen; getrocknet sind sie eben so viel als die meisten Dünger von animalischen Ueberresten werth.

Menschenharn. Es ist bekannt, dass die Zusammensezzung dieser Flüssigkeit sehr verschieden ist, je nach den

Nahrungsmitteln und der Menge des Getränkes in einer gegebenen Zeit. Um ein Mittel zu erhalten, haben wir unsere Proben aus den stets gefüllten Behältern der sehr besuchten öffentlichen Reservoirs genommen. Zwei Analysen von an verschiedenen Tagen genommenen Proben haben uns sehr annähernde Resultate gegeben.

Man sieht, dass im gewöhnlichen Zustande der Urin beinahe das Doppelte seines Gewichtes an Stalldünger werth ist, und dass der trockne Auszug des Urins dem Vierzigfachen seines Gewichtes von demselben Dünger entspricht. Urin, mit dem vierfachen Volumen Wasser gemischt, hierauf als Bewässerung einige Zeit vor der Einsaat angewandt, dringt in den Boden ein, welcher vermöge seiner Porosität genug ammoniakalische flüchtige Producte zurückhält.

Jedoch wenn man den Urin für sich oder mit Dünger vermischt aufheben muss, ist es gut, die zu leichte Zersetzung des kohlensauren Ammoniaks zu verhindern. Man kann diess sehr billig bewirken, indem man im Urin schwefelsaures Eisenoxyd löst, wenn man dieses zu billigem Preise erhalten kann. 6 — 7 Kilogrammen auf 100 Kilogrammen gewöhnlichen Urin genügen. Man muss vermeiden, viel mehr, als das Aequivalent des kohlensauren Ammoniaks beträgt, hinzuzusetzen, denn eine deutliche saure Reaction ist schädlich, besonders auf wenig kalkigem Boden.

Schwarz der Raffinerien. Dieser Dünger, aus den Raffinerien zu Paris nach Mayenne geschafft, gab Anlass zu Streitigkeiten zwischen dem Spediteur und dem Empfänger; ein Versuch mit blosser Einäscherung schien die Klage zu begründen, es musste daher zu Analysen geschritten werden, welche im Gegentheile zeigten, dass, sowohl was die Menge des Stickstoffes, als was die Zusammensetzung der Asche betrifft, kein Betrug vorhanden sei, denn es fehlte nichts als die während des Transportes verdunstete Wassermenge. Der Dünger war daher etwas reicher, als wie er aus der Raffinerie kam.

Holländischer Dünger. Unter diesem Namen erhielten die Landwirthe in der Umgegend von Lyon eine pulverige Sub-

stanz, welche die Analyse als identisch mit dem desinficirten Dünger, animalisches Schwarz genannt, zeigte. (Siehe die vorhergehende Abhandlung.)

Blutdünger. Man macht jetzt in England festes Blut, das 0,035 Kalk enthält und mit 0,12 sehr feiner Kohle oder Oelruss gemischt ist und hierauf getrocknet wird. Diese Mischung, nach Art einiger unserer desinficirten pulverigen Dünger gemacht, ist 5 — 6mal reicher als das Schwarz der Raffinerien, es entwickelt aber einen fauligen Geruch.

Rückstand aus Berlinerblau und Blut. Diese Mischung ist auch eine künstliche Nachahmung des schwarzen Rückstandes der Raffinerien. Man sieht ausserdem, dass sein Gehalt auch höher ist. Die kleine Menge von kohlensaurem Kali, welche in der kohlereichen Substanz zurückbleibt, giebt ihm eine geringe alkalische Reaction, welche der Vegetation günstig ist.

Animalisirte Seepflanzen. Dieser Dünger wird in der Umgegend von Marseille bereitet. Die beiden Proben, welche wir erhielten, eine durch de Gasparin, die andere von de Pommien, Director des Echo, gaben uns fast gleiche Resultate, welche seinen Gehalt auf das Sechsfache des Normaldüngers festsetzen. Alle numerischen Angaben sind in den folgenden Tabellen enthalten.

Tabelle der Analysen und der vergleichsweisen ***Werthe*** *der Düngersorten.*

Name der Substanz.	Normaler Wassergehalt.	Gewicht der trocknen analysirten Substanz.	Der erhaltene Stickstoff in Cubikcentimetern.	Temperatur.	Barometerstand.	Stickstoff in d. trocknen Substanz.	Stickstoff in d. nicht trocknen Substanz.	Gehalt. Trockne Substanz.	Gehalt. Substanz im Normalzustand.	Bemerkungen.
								A	B.	
Stalldünger	79,3	4,0755	66,1	9,2	0,745	1,95	0,4	100	100	
Eichenblätter, im Herbste abgefallen	24,99	0,353	4,75	14	0,751	1,565	1,175	80	293	
Buchenblätter	39,3	0,492	8	15	0,761	1,906	1,177	77,7	294	
Pappelblätter	51,1	0,553	5,5	15	0,761	1,166	0,538	66	134	
Acaciablätter	53,6	0,372	5	15	0,7516	1,557	0,721	79,8	180	
Birnbaumblätter	14,5	0,593	8,2	18,8	0,743	1,53	1,36	81,5	340	
Madia sativa als grüner Dünger	70,55	0,31	14	19	0,761	1,534	0,45	78,6	112,5	Wurzeln, Stengel, Blätter, Blumen.
Stengel und Blätter von Buchsbaum	59,26	0,488	12,25	17,1	0,7562	2,89	1,17	147	292,5	
Abfall von Aepfeln, zu Cider angewandt	6,4	0,716	3,7	6	0,747	0,63	0,59	32,3	147	1841. Vorläufig getrocknet.
Hopfenrückstände	73,05	0,439	8,50	15,75	0,749	2,228	0,60	114	150	Hopfen 1. Qualität aus Deutschland.
Schaum von d. Abklärung des Runkelrübensaftes	67,0	0,488	6,5	15	0,769	1,579	0,535	80,9	134	
Rückst. macerirter Rüben	94,50	0,691	10,25	15,20	0,7695	1,758	0,009	90,1	2,2	
Oelkuchen von Baumwollensamen	11,02	0,332	13,25	22	0,7607	4,524	4,02	232	1000	

Oelkuchen v. Dötter	6,5	0,668	32,8	7,4	0,754	5,93	5,515	304	1878	
id. v. Hanfsamen	5,0	0,584	24,7	7,5	0,753	4,78	4,91	245	1052	
id. v. Mohnsamen	6,0	0,714	33,2	6,5	0,753	5,70	5,36	292	1340	
id. v. Bucheckern	6,2	0,718	20,7	6,5	0,752	3,53	3,31	181	828	Sehr holzige Kuchen, als Brennmaterial angewandt.
id. v. Nüssen	6,0	0,719	34,0	7	0,752	5,59	5,24	286,6	1310	
Dünger aus den Herbergen des Südens	60,58	0,493	9	16,50	0,745	2,083	0,79	107	197	Von de Gasparin erhalten.
Guano, in England eingeführt	19,56	0,766	40	14,50	0,766	6,201	4,988	323	1247	Im Normalzustande.
durch Sieben gereinigt	23,40	0,480	29,50	15,80	0,744	7,047	5,398	361	1349	Die kugelförmigen Theile durch Sieben entfernt.
in Frankreich eingeführt	11,28	0,266	37	18,50	0,746	15,732	13,950	806,7	3487	Deutlicher fauliger Geruch.
Seidenraupenkoth 5. Periode	14,29	0,498	15	16	0,754	3,483	3,285	178,7	827	
id. id. 6. Periode	11,39	0,361	11,25	15	0,773	3,709	3,290	190	822	
Seidenraupenpuppen	78,50	0,318	25	17,50	0,750	8,987	1,942	461	485	
Urin der öffentlichen Reservoirs	9,57	0,363	55	15	0,751	17,556	16,853	900,2	4213	Im Sandbade getrocknet.
id. id.	96,889	0,150	25	14,50	0,752	23,108	0,715	1133	179	Flüssig. 100 Cb. C. gaben 3,617 Gr. Rückstand; es wurden d. flüchtigen Producte berücksichtigt.
Schwarz aus den Raffinerien (Mayenne)	27,65	1,038	16,5	14,8	0,774	1,901	1,375	97,4	343,7	
holländischer Dünger	44,12	0,382	8	14	0,764	2,478	1,36	127	340	Animalisirtes Schwarz v. Lyon.
englisches Schwarz	13,45	0,260	18	15	0,751	8,022	6,952	411,4	1738	Blut, Kalk, Steinkohlenruss.
Rückstand von Berlinerblau und Blut	53,40	0,466	11	15	0,7704	2,8031	1,306	148,7	326	
animalisirte Meerpflanzen	12,54	0,645	15,5	18,75	0,757	3,756	2,408	141	602	Getrocknet im Ofen, von de Gasparin eingeschickt.
id. id.	11,72	1,008	24,25	14	0,760	2,714	2,395	189	598	Getrocknet im Ofen, v. de Pommien eingeschickt.

Tabelle der Analysen und der vergleichsweisen Werthe der Düngersorten.

Name der Substanz.	Normaler Wassergehalt.	Gewicht der trocknen analysirten Substanz.	Der erhaltene Stickstoff in Cubikcentimetern.	Temperatur.	Barometerstand.	Stickstoff in d. trocknen Substanz.	Stickstoff in d. nicht trocknen Substanz.	Gehalt. Trockne Substanz.	Gehalt. Substanz im Normalzustand.	Bemerkungen.
								A.	B.	
Dammerde	—	1	8,7	7,5	0,739	1,03	—	52,8	—	Von Pferdedünger, im trocknen Zustande und vorläufig gesiebt, um das Stroh wegzunehmen.
Seemuscheln	—	2,130	1,00	24	0,7625	0,052	0,052	2,67	13	Vorläufig getrocknet.

Anm. In der Columne A ist der festgestellte Gehalt eines jeden Düngers mit dem des getrockneten Düngers, gleich 100 gestellt, verglichen. In der Columne B ist der Gehalt eines jeden Düngers im feuchten Zustande mit dem Gehalte des feuchten Düngers, durch 100 repräsentirt, verglichen. Man sieht, dass der Stalldünger sich von dem der Herbergen durch die Menge der trocknen Substanz unterscheidet: der erstere enthält 0,2, der andere 0,4. Diese Angaben können zur Berechnung dienen, welche Düngersorten man mit Vortheil trocknen kann, um die Kosten des Transportes zu ersparen.

Uebersichtliche Tabelle der Aequivalente verschiedener Düngersorten.

Substanz.	Aequivalente der trocknen Substanz.	Aequivalente der Substanz im Normalzustande.	Bemerkungen.
Stalldünger	100	100	
Eichenblätter, im Herbste abgefallen	125	34	
Buchenblätter	102,3	33,98	
Pappelblätter	167,2	74,34	
Acaciablätter	125,2	55,47	
Birnbaumblätter	127	29,40	
Madia sativa als grüner Dünger	126	88,88	Wurzel, Stengel, Blätter, Blüthen.
Buchsbaum	67,5	34,18	Stengel und Blätter.
Abfälle der zu Cider verwandten Aepfel	309	67,79	An d. Luft getrockneter Rückstand als normal angenommen.
Hopfenrückstand	87,6	66,65	Rückstand, welcher 0,73 Wasser enthält.
Schaum von d. Abklärung des Runkelrübensaftes	127,1	74,65	Aus e. Runkelrübenzuckerfabrik.
macerirte Scheiben	110,7	4136,50	Von macerirten Runkelrüben.
Oelkuchen von Baumwollensamen	32	9,99	
id. v. Döttersamen	32,8	7,25	
id. v. Hanfsamen	40,8	9,50	
id. v. Mohnsamen	34,2	7,46	
id. v. Bucheckern	55	12,08	Sehr holzig, als Brennmaterial benutzt.
id. v. Nüssen	34,8	7,63	
Dünger aus d. Herbergen	93,7	50,63	Von Süden.
Guano	31,4	80,40	In England eingeführt.
id.	27,7	74,10	Durch Sieben gereinigt.
id.	12,4	28,60	In Frankreich eingeführt.
Seidenraupenkoth	56	12,17	5. Periode.
id.	52,5	12,15	6. Periode.
Seidenraupenpuppen	21,6	20,61	
Urin	11,1	2,37	Aus den öffentlichen Reservoirs, getrocknet.
id.	8,4	55,95	Flüssig. (Ammoniak berechnet.)
Schwarz d. Raffinerien	102,5	27,91	In d. Departement Mayenne aus Paris bezogen.

Uebersichtliche Tabelle der Aequivalente verschiedener Düngersorten.

Substanz.	Aequivalente der trocknen Substanz.	Aequivalente der Substanz im Normalzustande.	Bemerkungen.
sogenannt. holländ. Dünger	78,6	29,40	Aus Lyon, animalisirtes Schwarz.
englisches Schwarz	24,3	5,75	Blut, Kalk, Steinkohlenruss.
Rückstand v. Berlinerblau	6,9	30,62	Animalisirt durch Blut.
Meerpflanzen	7,0	16,161	Animal. m. Excrementen.
id.	7,1	16,70	id.
Düngererde	189	33,33	Pferdedünger, getrocknet u. gesiebt.
Seemuscheln	3750	769,23	A. d. Gegend v. Dünkirchen.

Anm. Die Zahlen der ersten Columne zeigen die Menge eines jeden Düngers an, welcher 100 Theile trocknen Düngers entsprechen. Die Zahlen der zweiten Columne geben die Menge eines jeden Düngers an, welche 100 Theile feuchten Düngers ersetzt.

Literatur.

Versuche und Beobachtungen über Prof. Moser's unsichtbares Licht. Von Dr. Erwin Waidele. Wien 1843, bei C. Ueberreuter.

Scheikundige Onderzoekingen, gedaan in het Laboratorium der Utrecht'sche Hoogeschool. Vijfde Stuk. Rotterdam, Kramers. 1843.

Programm der Gewerb- und Baugewerkschule zu Chemnitz, enthält: Ueber Farben im Allgemeinen und Giftfarben insbesondere. Von Prof. Dr. J. A. Stöckhardt.

Jahresbericht (1843) des Stiftsgymnasiums zu Zeitz, enthält: Ueber Linsengläser, mit Rücksicht auf ihre Dicke. Von Dr. M. W. Grebel.

Beiträge zur physiologischen u. pathologischen Chemie und Mikroskopie, in ihrer Anwendung auf die praktische Medicin, unter Mitwirkung der Mitglieder des Vereins für physiologische und pathologische Chemie und anderer Gelehrten.

X.

Untersuchung einer krystallinischen Verbindung, welche sich durch langsames Erkalten aus Glasmasse ausgeschieden hat.

Von

CARL KERSTEN.

Bei einem Besuche der Glashütte im Plauischen Grunde fand ich vor einiger Zeit Stücke völlig durchsichtigen grünen Glases, worin weisse, undurchsichtige, krystallinische Massen eingeschlossen waren. Nach der Mittheilung des Besitzers der Glashütte waren diese Glasstücke von dem Boden eines Glashafens und die Ausscheidung der gedachten krystallinischen Partien Folge einer zufälligen langsamen Erstarrung der Glasmasse. Diese weissen Partien bildeten theils einzelne, theils zusammengruppirte und mit einander verwachsene Kugeln, deren Oberfläche, mit der Loupe betrachtet, drusig erschien. — Im Innern sind die einzelnen Kugeln sternförmig auseinanderlaufend und fettglänzend. Diese weissen Partien sind härter und strengflüssiger als das sie umgebende durchsichtige Glas und besitzen ein specifisches Gewicht von 2,77.

Da es nicht uninteressant war, zu erfahren, welche Zusammensetzung diese krystallinischen Ausscheidungen besässen und ob ihre Mischung von der der sie umgebenden Glasmasse abweiche, unterwarf ich beide Producte einer vergleichenden Untersuchung, deren Ergebnisse ich nachstehend mittheile.

I. *Krystallinisches undurchsichtiges weisses Glas.*

		Sauerstoff.	
Kieselerde	58,80		30,54
Thonerde	3,30	1,54	
Kalkerde	20,20	5,66	
Eisenoxydul	3,51	0,80	
Maganoxydul	4,20	0,93	10,97
Talkerde	0,50	0,19	
Kali	2,70	0,45	
Natron	5,50	1,40	
	98,71.		

Die Analyse zur Bestimmung der Alkalien geschah durch Aufschliessen des Glases mittels kohlensauren Baryts, die anderen, zur Bestimmung der übrigen Bestandtheile, durch Schmelzen mit Alkalien auf die gewöhnliche Weise.

Der Sauerstoff der Basen verhält sich in dem krystallinischen Glase zum Sauerstoffe der Kieselerde nahe wie 1:3 und der Sauerstoff der Thonerde zu dem der übrigen Basen annähernd wie 1:6. Man kann daher diese krystallinischen Ausscheidungen als nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzt betrachten, und zwar als aus 6 Aeq. neutralem Kalkerde-, Alkali- u. s. w. Silicat und 1 Aeq. Thonerde-Silicat. — Da die untersuchte Substanz ganz ungefärbt ist, so habe ich das darin enthaltene Eisen als Oxydul berechnet, indessen steht ausser diesem Umstande der Möglichkeit nichts entgegen, dass das Eisen darin als Oxyd enthalten sei, worüber bei der Untersuchung, da die Substanz von Säuren nicht zerlegt wird, keine Gewissheit erlangt werden konnte.

II. *Durchsichtiges grünes Glas.*

Dasselbe besitzt eine geringere Härte und ein geringeres specifisches Gewicht als die aus demselben ausgeschiedenen weissen krystallinischen Partien. Letzteres ist = 2,63. — Dieses Glas hat folgende Zusammensetzung:

Kieselerde	60,39
Thonerde	6,10
Kalkerde	13,40
Eisenoxyduloxyd	3,10
Manganoxydul	2,20
Talkerde	0,40
Natron, Kali u. Verlust	14,41
	100,00.

In diesem Glase verhält sich der Sauerstoff der Kieselerde zu dem der Basen nahe wie 3:1, und es findet daher in dieser Beziehung zwischen dem amorphen und krystallinischen Glase keine wesentliche Verschiedenheit statt. Vergleicht man aber die relativen Mengen der einzelnen Bestandtheile beider Producte, so zeigt es sich, dass bei dem Herauskrystallisiren der weissen Partien aus der zähen Glasmasse eine Separation

derselben stattgefunden hat, und dass die einzelnen Stoffe unter sich Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen eingegangen sind.

Die meisten krystallinischen Partien enthalten beinahe die Hälfte weniger Alkalien als die Glasmasse, welche nach ihrem Auskrystallisiren zurückblieb und die man gewissermaassen mit der Mutterlauge von Salzlösungen, aus denen sich Krystalle ausgeschieden haben, vergleichen kann. Dagegen enthalten die mehrgedachten weissen Partien grössere Mengen der übrigen 1atomigen Basen, als Kalkerde, Eisenoxydul u. s. w., zugleich eine viel geringere Menge von Thonerde als das grüne durchsichtige Glas. — Der Bildungsact dieser krystallinischen Massen aus dem Glase durch langsames Erstarren desselben ist daher, nach meiner unmaassgeblichen Ansicht, nicht, wie mehrfach angenommen wird, eine Krystallisation der amorphen Glasmasse, oder ein Uebergang aus dem gestaltlosen Zustande in den krystallinischen, sondern eine Ausscheidung und Zusammenziehung der nach den Gesetzen der Anziehungskraft geordneten Stoffe und Verbindungen.

Dumas *) hat eine ähnliche krystallinische Ausscheidung wie die besprochene untersucht, dabei aber eine viel geringere Abweichung in der Mischung der krystallinischen Partien von der gestaltlosen Glasmasse gefunden. Die Verschiedenheit bestand nur in einem viel geringern Alkaligehalte und einem etwas höhern Kieselerde- und Thonerdegehalte der krystallinischen Partien — im Vergleich zu der übrigen Glasmasse.

Dergleichen Glasstücke, aus denen sich während des feurigen Flusses Verbindungen nach constanten Verhältnissen ausgeschieden haben, dürften für den Geognosten nicht ohne Interesse sein, und mehrfache vergleichende Untersuchungen solcher aus Glasmassen und Schlacken ausgeschiedenen krystallinischen oder krystallisirten Verbindungen und der zurückgebliebenen amorphen Glasmassen möchten nicht unwichtige Beiträge zur Erklärung der Bildung mancher in vulcanischen Gesteinen eingeschlossener Mineralien gewähren. Aehnliche Kugeln, wie die besprochenen, finden sich im Obsidian, Pechstein, manchen Porphiren, namentlich manchen Trachytporphiren u. s. w.

---

*) Dessen Handbuch der angewandten Chemie, B. II.

XI.

Ueber ein einfaches Mittel, Stickstoff in kleinen Mengen organischer Substanzen nachzuweisen.

Von

LASSAIGNE.

(Compt. rend. 13. Févr. 1843. p. 387.)

Das Vorhandensein von Stickstoff in organischen Substanzen wird im Allgemeinen durch verschiedene Reactionen angezeigt, welche entweder diesen Körper durch Verbrennung der brennbaren Elemente, mit welchen er verbunden ist, als Gas isoliren, oder welche ihn in Ammoniak umwandeln, dessen Eigenschaften leicht zu erkennen sind.

Die Mittel, welche die Chemiker täglich anwenden, genügen stets, wenn es sich darum handelt, das Verhältniss von Stickstoff in einer wägbaren Menge organischer Substanz aufzufinden; sie sind jedoch unausführbar, wenn man nur geringe oder fast unwägbare Mengen der zu prüfenden Substanz zu seiner Verfügung hat.

Das Verfahren, welches wir in Anwendung gebracht haben, nachdem wir zahlreiche Versuche damit anstellten, ist so empfindlich, dass es möglich ist, die Gegenwart von Stickstoff in stickstoffhaltigen Substanzen zu erkennen, wenn die Quantität auch so klein ist, dass sie von den besten Wagen kaum angegeben wird.

Das Princip dieses Verfahrens, bereits der Wissenschaft bekannt, ist, so viel wir wissen, noch nicht auf den Gegenstand, den wir hier abhandeln, angewandt worden. Dieses Mittel beruht auf der Leichtigkeit, mit welcher sich Cyankalium bildet, wenn man Kalium im Ueberschusse mit einer organischen, selbst sehr wenig stickstoffhaltigen Substanz bei Dunkelrothglühhitze und bei Abschluss der Luft glüht. Wird das Product dieses Glühens mit einigen Tropfen destillirtem Wasser behandelt, so erhält man eine alkalische Flüssigkeit, die mit einem aufgelösten Eisenoxydoxydulsalze einen grünlich- oder gelblich-blauen Niederschlag hervorbringt, der durch einige Tropfen reine Salzsäure schön blau wird.

Mengen von Harnstoff, Harnsäure, Allantoïn, Albumin, Fibrin, getrocknetem Gluten, Morphin, Narcotin und Cinchonin, die von einer Wage von Fortin nicht angegeben wurden, gaben, in einer kleinen Glasröhre auf ein Stückchen Kalium gelegt und geglüht, stets deutliche und sehr entschiedene Reactionen, welche natürlich im Verhältniss mit den Mengen Stickstoff standen, welche diese organischen Substanzen enthielten. Die angestellten vergleichenden Versuche mit stickstofffreien Körpern, als reinem Zucker, Stärkemehl, Gummi, Salicin, gaben keine analogen Reactionen. Endlich war es möglich, in Substanzen, deren Zusammensetzung stickstoffhaltige und stickstofffreie Stoffe darbot, selbst wenn die Menge sich höchstens bis zu einem halben Milligramme erhob, auf eine keineswegs zweideutige Weise die Gegenwart von Stickstoff zu beweisen.

Man kann also in wenigen Minuten Stickstoff in kleinen Stückchen Weizen, Gerste, in einem Brodkrümchen entdecken.

Die geringen Mengen von Substanzen, mit denen dieses Verfahren angestellt wird, nöthigen, den Versuch in einer kleinen Glasröhre von $2\frac{1}{2}$ Centim. Länge und $1\frac{1}{2}$ Mm. Durchmesser vorzunehmen. Man legt auf den Boden dieses Röhrchens, das an einem Ende zugeschmolzen ist, ein Stückchen Kalium von der Grösse eines Hirsekorns, man breitet es mit dem Ende eines Platindrahtes etwas aus und legt dann die zu glühende Substanz darauf.

Ist die Substanz flüchtig, so muss sie unter das Kalium gelegt werden, damit die Zersetzungsproducte auf das Kalium wirken und eine gewisse Menge Cyankalium bilden können.

Sind die oben angegebenen Vorbereitungen getroffen, so hält man das Röhrchen nahe am offnen Ende mit einer Zange und erhitzt es nach und nach in der Flamme einer Spirituslampe, bis der Ueberschuss von Kalium durch die verkohlte organische Substanz sich verflüchtigt hat. Diesen Punct erkennt man leicht an dem grünlichen Dampfe, der sich in einiger Entfernung von der erhitzten Stelle zeigt. Nachdem der Theil der Röhre, welcher die Substanz enthielt, bis zum Dunkelrothglühen erhitzt worden ist, nimmt man die Röhre aus der Flamme und lässt sie erkalten. Um das Product herauszunehmen, schneidet man die kleine Röhre durch einen Feilstrich in zwei Theile; man

legt diese dann in eine kleine Porcellanschale und giesst 4 bis 5 Tropfen destillirtes Wasser darauf, um das gebildete Cyankalium aufzulösen. Bringt man zu der erhaltenen Flüssigkeit entweder sofort, oder nachdem sie vom kohligen Rückstande abgegossen worden ist, einen Tropfen schwefelsaures Eisenoxydoxydul, so entsteht sofort ein schmuziggrüner Niederschlag, der, sobald ein Tropfen Chlorwasserstoffsäure zugesetzt wird, schön dunkelblau wird, wenn die geprüfte Substanz Stickstoff, wenn auch nur in geringer Menge, enthielt. Im entgegengesetzten Falle wird der durch Zusatz des Eisensalzes entstandene Niederschlag von Eisenoxydhydrat völlig wieder aufgelöst, ohne eine blaue Färbung hervorzubringen.

Die Bildung von Cyankalium, welche, wie man weiss, vor sich geht, wenn stickstoffhaltige organische Körper mit Kali mässig geglüht werden, könnte vermuthen lassen, dass, wenn man bei ähnlichen Versuchen, wie bei den weiter oben angeführten, das Kalium durch Kalihydrat oder durch kohlensaures Kali ersetzte, man ohne Zweifel zu demselben Resultate gelangen würde; die Versuche haben jedoch das Gegentheil bewiesen, besonders unter den Umständen, bei welchen wir arbeiteten. So gaben gleiche Mengen stickstoffhaltiger organischer Substanz, in kleinen Röhren mit kaustischem und kohlensaurem Kali bis zum angehenden Rothglühen erhitzt, kein Cyankalium, während die Calcination mit Kalium bei derselben Temperatur stets eine sehr charakteristische Reaction gab, welche auf unzweideutige Weise Cyan erkennen liess.

Die Anwendung des Kaliums bietet demnach einen wesentlichen Vortheil dar bei der Aufsuchung des Stickstoffes in sehr kleinen Mengen organischer Substanzen. Wir müssen jedoch erklären, dass das Resultat mindestens zweifelhaft sein würde, wenn eine stickstofffreie organische Substanz zufällig mit einer kleinen Menge eines salpetersauren Salzes oder eines Ammoniaksalzes gemengt wäre; in diesen beiden Fällen würde das Kalium, da es auch auf diese Salze wirkt, bei der Gegenwart von Kohle aus der organischen stickstofffreien Substanz ein wenig Cyankalium erzeugen können, was durch die Reaction des Eisensalzes nachgewiesen würde. Die Versuche, welche wir mit Stärkemehl, das mit etwas Salpeter oder Ammoniak-

salz vermischt war, anstellten, haben uns in der That bewiesen, dass in diesem Falle bei dem Glühen mit Kalium eine geringe Menge Cyankalium gebildet worden war.

Da übrigens die Auffindung des Stickstoffes in organischen Substanzen im Allgemeinen nur mit gereinigten Substanzen geschieht, die folglich frei von salpetersauren und Ammoniaksalzen sind, deren Gegenwart so leicht durch die bekannten Mittel nachzuweisen ist, so scheint uns das Mittel, welches wir in Vorschlag bringen, in einer grossen Anzahl von Fällen anwendbar zu sein. Dieses einfache Verfahren wird hauptsächlich dann angewandt werden können, wenn man kein anderes Interesse hat, als eine deutliche Erkennung des Stickstoffes in der zu untersuchenden organischen Substanz.

Die Anwendung dieses so leicht in wenigen Minuten auszuführenden Verfahrens wird sich bei mehr als einer Gelegenheit bewähren; wir waren schon im Stande, die Gegenwart einer stickstoffhaltigen Substanz in den Excrementen einer Feldmaus nachzuweisen, die doch blos mit *reinem Stärkemehl* und *reinem Zucker* gefüttert worden war. Diese Beobachtung, welche für den ersten Augenblick im Widerspruche mit den in der letztern Zeit angenommenen physiologischen und chemischen Phänomenen zu stehen scheint, bestätigt das, was Leuret und ich schon 1825 erkannt hatten, nämlich dass der Nahrungsstoff, indem er durch die Eingeweide geht, sich mit ihm nicht angehörenden Stoffen mengt, und dass die nach der Verdauung ausgeworfenen Excremente nicht ausschliesslich aus dem Rückstande dieser Function gebildet, sondern mehr oder weniger mit Stoffen, die durch die verschiedenen Secretionen des Darmcanals zugeführt waren, vermengt sind.

Dasselbe Verfahren, auf die Prüfung der verschiedenen Producte der anhaltenden Einwirkung des flüssigen Ammoniaks auf Olivenöl angewandt, gab uns die Mittel, die Bildung eines neutralen stickstoffhaltigen krystallisirbaren Körpers zu erkennen, den wir vorläufig in Bezug auf seine Entstehungsart mit dem Namen „*Elamin*" bezeichnen. Die erste Sylbe dieses Wortes ist vom griechischen Worte ἔλαιον (Oel) und die zweite Sylbe von den Anfangsbuchstaben des Wortes Ammoniak genommen. Diese Wirkung des Ammoniaks auf Olivenöl, welche sich hier-

durch von der der anderen Alkalien unterscheidet, scheint sich in einigen Umständen der Reaction zu nähern, welche **Dumas** und **Boullay** (Sohn) bemerkt hatten, als sie gewisse Aetherarten mit Ammoniak behandelten. Diese Beobachtung wird einen neuen Vergleichungspunct zwischen gewissen fetten Körpern und mehreren Aetherarten aufstellen.

Aus den Thatsachen und Beobachtungen, welche wir in dieser Abhandlung mittheilten, geht hervor:

1) Dass Kalium, wenn es mit einer stickstoffhaltigen organischen Substanz bis zum Dunkelrothglühen erhitzt wird, sich leicht und theilweise zu Cyankalium umwandelt, welches leicht durch ein Eisensalz erkannt werden kann.

2) Dass dieses Verfahren, welches unter den Verhältnissen, wo es angewandt wird, ziemlich empfindlich ist, um Stickstoff in einem kleinen Theile organischer Substanz zu entdecken, nicht ersetzt werden kann durch die Vertauschung des Kaliums mit Kalihydrat oder kohlensaurem Kali.

3) Dass die Anwendung dieser einfachen Methode zur Entdeckung des Stickstoffes in verschiedenen Producten des Organismus erlauben wird, eine Menge für die Pflanzen- wie für die Thierphysiologie wichtige Fragen zu lösen, ohne dass es nothwendig ist, diese Producte weitläufigen Untersuchungen zu unterwerfen.

XII.
Ueber ein neues chlorometrisches Verfahren.

Von

LASSAIGNE.

(Compt. rend. 5. Sept. 1842. p. 503.)

Es sind schon verschiedene Wege angegeben worden, sowohl die Menge des in Wasser gelösten freien Chlors, als auch diejenige zu bestimmen, welche aus den unterchlorigsauren Salzen durch die Zersetzung mit Säuren erhalten werden kann. Diese Mittel,

für die Künste, welche diese Substanzen anwenden, so nützlich, sind auf zwei Principe gegründet:

1) auf die Menge einer dem Gehalte nach bestimmten Indiglösung, welche von 1 Vol. trocknem Chlorgas bei 0° und 0,76 M. Barometerstand entfärbt werden kann;

2) auf die Reaction, welche dieses Gas auf eine Probeflüssigkeit von arseniger Säure ausübt.

Die Veränderungen, welche an dem letztern Verfahren von Gay-Lussac angebracht worden sind, haben ihm in jeder Hinsicht vor dem alten Mittel Vorzüge gegeben, denn dieses giebt oft falsche Resultate, welche von der Veränderung abhängen, die die bestimmte Indiglösung unter dem Einflusse des Lichtes und selbst in der Dunkelheit nach längerer oder kürzerer Zeit erleidet.

Das Verfahren, welches wir heute der Prüfung der Chemiker unterwerfen und welches wir vergleichsweise mit dem auf Indigo basirten ausgeführt haben, scheint uns vor jenem durch die Unveränderlichkeit der Probeflüssigkeit, welche man braucht, und durch die genauen und constanten Resultate, welche es liefern kann, den Vorzug zu haben. Dieses neue Verfahren beruht auf der genauen Kenntniss der Menge von trocknem Chlorgas, welche ein bestimmtes Gewicht reines Jodkalium zersetzen kann, um sich gänzlich in Chlorkalium und Chlorjod umzuwandeln, welche Verbindungen in Wasser löslich sind. Die vollständige Zersetzung wird leicht durch eine kleine Menge Stärkelösung angezeigt, welche, zur Jodkaliumlösung gesetzt, in dem Augenblicke eine Färbung hervorbringt, wo die chlorhaltige Lösung zugegossen wird, und dann nach und nach in Blau, Violett, Grün, Roth und Gelb übergeht, so lange als die kleinste Menge Jod frei vorhanden ist; sobald die Zersetzung beendigt ist, wird die entfärbte Probeflüssigkeit wieder durchsichtig und hell wie destillirtes Wasser; diese einfache Reaction erlaubt viel besser den Augenblick zu bemerken, wenn der Versuch beendigt ist, als die Lösung von Indigo in Schwefelsäure, welche, wie man weiss, stets mehr oder weniger röthlich-gelb gefärbt bleibt.

Dieses Verfahren, welches sich anscheinlich dem von Houton Labillardière vor zwanzig Jahren vorgeschlagenen ein wenig nähert, unterscheidet sich jedoch dadurch, dass dieser

Chemiker als Basis die Blaufärbung einer ungefärbten Lösung von Jod und Stärkemehl in kohlensaurem Natron benutzte, während unser Verfahren zwar auch das Jodstärkemehl als Erkennungsmittel anwendet, aber auf andere Principien gegründet ist.

1 Aeq. reines und geschmolzenes Jodkalium erfordert zu seiner vollständigen Zersetzung in Chlorkalium und Chlorjodid 6 Aeq. trocknes Chlor; man erhält durch diese Einwirkung 1 Aeq. Chlorkalium und 1 Aeq. Chlorjod, gebildet aus dem abgeschiedenen Aeq. Jod, welches sich hierauf mit 5 Aeq. Chlor verbunden hat. Nach diesen theoretischen Gründen zersetzt 1 Litre trocknes Chlorgas, welches 3,208 Gr. wiegt, bei 0° und 0,76 M. Druck 2,482 Gr. Jodkalium.

Löst man daher in einem Litre destillirtem Wasser diese Quantität Jodkalium auf, so erhält man eine Normalauflösung, welche zu ihrer völligen Zersetzung ein gleiches Volumen, d. i. ein Litre trocknes Chlorgas bei den oben angegebenen Bedingungen für die Temperatur und den Barometerstand erfordert, wie es der directe Versuch bewiesen hat.

Diese dem Gehalt nach bestimmte Lösung hält sich sehr gut in einer weithalsigen Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel. Um sich derselben zu bedienen, nimmt man mit einer kleinen graduirten Pipette ein bekanntes Maass davon, giesst es in ein gewöhnliches Glas oder in ein Becherglas und setzt etwas Stärkelösung zu*). Wenn man nun den Gehalt einer einfachen Auflösung von Chlor in Wasser bestimmen will, so füllt man damit eine graduirte Burette mit umgebogenem Halse, wie sie gewöhnlich zu den chlorometrischen Versuchen angewandt wird, und setzt sie tropfenweise zur Jodkaliumlösung, die mit Stärkelösung gemischt ist. Sobald als der erste Tropfen hineingefallen ist, bildet sich blaues Jodstärkemehl, dessen Intensität durch das freigewordene Jod nach

*) Diese Lösung bereitet man durch Auflösen in der Wärme von 1 Gr. Stärkemehl in 100 Gr. destillirtem Wasser, welche man erkalten lässt und filtrirt.

Man kann sie auch darstellen, indem man das Stärkemehl trocken in einem Achatmörser zerreibt, um die Hüllen zu zerreissen, worauf man es mit derselben Menge kalten destillirten Wassers behandelt.

und nach zunimmt; aber dieses Jodstärkemehl wird bald wieder zersetzt, und die Flüssigkeit durchgeht, ehe sie sich völlig entfärbt, die verschiedenen Nüancen, welche wir oben angegeben haben.

Die zu dieser Operation angewandten Mengen von Chlorauflösung, um die völlige Entfärbung zu bedingen, stehen im umgekehrten Verhältnisse zum Chlor, welches sie enthielten; wenn man also, nach den weiter oben aufgestellten Grundsätzen, bei einem Versuche genöthigt war, 20 Maasstheile Chlorauflösung anzuwenden, um 10 Maasstheile normale Jodkaliumlösung zu zersetzen, so enthielt die untersuchte Lösung nur die Hälfte oder 0,50 seines Volumens Chlor.

Diese sehr einfache Prüfung kann ohne besondern Apparat und mit der grössten Leichtigkeit ausgeführt werden, wenn man sich der graduirten Röhren und der Burette bedient, welche dem gewöhnlichen, von Gay-Lussac seit mehreren Jahren vervollkommneten Chlorometer beigefügt sind. Ein cylindrisches Glas, welches man auf einen auf einem Tische ausgebreiteten Bogen weisses Papier stellt, um die Entfärbung besser zu bemerken, so wie eine graduirte Pipette und eine graduirte Burette mit gebogenem Halse sind die zur Operation nöthigen Gefässe.

Die einzige bei diesen Versuchen zu beobachtende Vorsicht ist, mit der linken Hand das Glas zu halten, in welchem die abgemessene Jodkaliumlösung enthalten ist, zu der 8 bis 10 Tropfen Stärkemehllösung gesetzt sind, und dieses Gefäss zu schwenken, während man mit der rechten Hand die in der Burette enthaltene Auflösung von Chlor oder von unterchlorigsauren Salzen zugiesst.

Die Gehaltsbestimmung eines unterchlorigsauren Salzes wird auf dieselbe Art ausgeführt, indem man mit einer frischen Auflösung dieses Salzes arbeitet, welche in dem Verhältnisse von 10 Gr. Salz auf 1 Lit. Wasser bereitet ist. Eine einzige wesentliche Bedingung ist zu beobachten, damit die Operation schnell und mit Genauigkeit ausgeführt werde, man muss nämlich der mit Stärkelösung versetzten Probeflüssigkeit einen oder zwei Tropfen concentrirte Schwefelsäure zusetzen, um die Chlorentwickelung zu bewerkstelligen, sobald als man die Auflösung des unterchlorigsauren Salzes zusetzt. Wenn diese

Maassregel vernachlässigt wird, so geht die Operation nur langsam und nach und nach vor sich; denn der Färbung und Entfärbung, welche durch die ersten Tropfen des unterchlorigsauren Salzes in der nicht angesäuerten Probeflüssigkeit erzeugt werden, folgt freiwillig eine neue Färbung, welche man durch einige Tropfen des unterchlorigsauren Salzes sofort zerstört, und diese Einwirkung wiederholt sich 4 bis 5mal, bis das Jodkalium zersetzt ist.

Diese langsame Einwirkung, welche die Lösungen der unterchlorigsauren Alkalien zeigen, giebt stets ein etwas zu niedriges Resultat gegen das, welches man durch Zusatz einer sehr kleinen Menge Schwefelsäure zur Probeflüssigkeit erhält; diesem wahrhaften Nachtheile muss man noch den hinzufügen, dass diese Operation eine längere Zeit erfordert, während der Versuch in weniger als einer halben Minute beendigt ist. Der Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure zur Jodkaliumlösung, mit der man arbeitet, bietet daher einen Vortheil dar, den man nicht verkennen kann und welcher sie in dieselben Verhältnisse setzt als die Lösung von Indigo in Schwefelsäure, wenn man die Lösung eines unterchlorigsauren Salzes schnell zusetzt.

Die Resultate, welche man erhält, wenn man zu verschiedenen Malen und nach und nach mit derselben Lösung des unterchlorigsauren Salzes arbeitet, sind übereinstimmend; sie beweisen, dass dieses Verfahren genauere Resultate geben kann als das auf Indigo basirte Chlorometer.

Bei der vergleichenden Prüfung, welche wir mit diesem und dem auf Indigo gegründeten chlorometrischen Verfahren anstellten, haben wir gefunden, dass diese zwei Verfahren oft ungleiche Resultate gaben. Die Differenz rührt ohne Zweifel daher, dass es schwierig ist, bei Anwendung des Indigo's in zwei nach einander angestellten Versuchen bei derselben Nüance aufzuhören. Was das Letztere betrifft, so hat das Verfahren, welches wir angewandt haben, einen Vortheil, den es mit dem auf die arsenige Säure gegründeten theilt, nämlich dass man mit Leichtigkeit den Augenblick bemerken kann, wenn die Operation beendet ist, weil die ganze Färbung der dem Gehalte nach bestimmten Lösung dann zerstört wird.

XIII.

Ueber einige Verbindungen des Phosphors mit Haloïden.

Von

CAUVY.

(*Compt. rend. Dec. 1842. p. 1214.*)

Man erhält eine krystallisirte und deutlich ausgebildete Verbindung von Jod und Phosphor, wenn man eine gewisse verhältnissmässige Menge dieser zwei Körper in Phosphorchlorür auflöst. Die Verbindung besteht aus schönen Nadeln von lebhaftem Roth und ist leicht zu erhalten.

Die Analyse gab für ihre Zusammensetzung:

Phosphor	0,142
Jod	0,858
	1,000.

Diess entspricht der Formel $P_4\,J_6$ und würde eine der unterphosphorigen Säure analoge Verbindung geben, wenn man die von Thénard für die letztere aufgestellte Formel $P_4\,O_3$ annimmt.

Diese Jodverbindung schmilzt zwischen 120° und 130°; bei einer höhern Temperatur wird sie verändert; Wasser zersetzt sie und schlägt Phosphor daraus nieder; durch feuchte Luft wird sie ebenfalls unter Bildung von Jodwasserstoffsäure und verschiedenen Säuren des Phosphors zerstört, während trockne Luft nicht darauf wirkt; Salpetersäure zersetzt sie schnell; auf dieser Einwirkung beruht das Verfahren, durch welches sie analysirt worden ist.

Auf einem ähnlichen Wege erhält man mit Brom eine schon bekannte Verbindung, aber es ist schwer, sich eine genügende Menge zu verschaffen: es ist das Phosphorbromid; es krystallisirt im Phosphorchlorür in schönen Nadeln von einem sehr lebhaften Roth, ähnlich denen des oben beschriebenen Unterjodürs.

Die Haloïde bilden mit dem Phosphor eine Reihe Verbindungen in sehr kleinen Gewichtsverhältnissen, welche meine

Aufmerksamkeit auf sich zogen, weil sie von den bekannten bestimmten Verbindungen sich sehr weit entfernen; es sind Verbindungen, die nur einige Hunderttheile der Haloïde und viel Phosphor enthalten.

Chlorhaltiger Phosphor erzeugt sich in Menge bei einer grossen Anzahl von Einwirkungen und besonders bei den verschiedenen Processen, durch welche man die verschiedenen Phosphorchlorüre erhält; er ist orangegelb, fest und ziemlich flüchtig.

Jodhaltigen Phosphor erhält man sehr leicht durch Zusammenschmelzen von verhältnissmässigen Mengen Phosphor und Jod, worauf die Verbindung vom Ueberschusse dieser zwei Körper entweder durch Sublimation oder durch häufiges Waschen mit kochendem Wasser befreit wird. Man erhält auf die Art als Rückstand ein ziegelrothes Pulver, welches unschmelzbar ist, weder von Luft noch von Wasser zersetzt wird und nur bei einer Hitze, bei der Glas erweicht, sich verflüchtigt. Es wird von Salpetersäure augenblicklich in Jod und Phosphorsäure zersetzt und besitzt wie der Phosphor die Eigenschaft, an der Luft bei hinreichend hoher Temperatur zu brennen. Es enthält eine ziemlich beständige Menge Phosphor, welche nach den Analysen 0,895 des Totalgewichtes sein würde.

Dieser Körper mischt sich in allen Verhältnissen mit Phosphor. Man kann sich dieser Geneigtheit, welche das Jod besitzt, um diese rothe Verbindung zu erzeugen, als eines sehr empfindlichen Reagens bedienen, welches geeignet ist, eine geringe Menge von Jod in Lösungen, die Chlor oder Brom enthalten, anzuzeigen.

Wenn man ein wenig Phosphor in einer Röhre mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, zu welcher man etwas Salpetersäure gesetzt hat, erhitzt, so sieht man bald den Phosphor sich röthlich-gelb färben, wenn die Flüssigkeit Jod enthält; Chlor und Brom bringen unter denselben Umständen keine ähnliche Wirkung hervor.

XIV.

Ueber die Darstellung einer matten Vergoldung auf galvanischem Wege, nebst einem Nachtrage zur Abhandlung über galvanische Versilberung.

Von

Dr. L. ELSNER.

(Aus den Verhandlungen des Vereins zur Beförd. d. Gewerbfleisses in Preussen. 1843. Zweite Lief.)

Ich habe in meiner Abhandlung über galvanische Vergoldung (in der sechsten Lieferung der *Verhandlungen* von 1842, d. Journ. XXVIII. 265) gezeigt, dass auch auf die von mir angegebene Weise eine matte Vergoldung, sowohl auf Silber, als auch auf Messing und Bronze, sich hervorbringen lasse. Diesen Mittheilungen habe ich nur, was die matte Vergoldung auf Messing, Bronze anbelangt, noch beizufügen, dass dieselbe besonders schön wird, wenn die Gegenstände vor ihrer Vergoldung recht gut gelb gebrannt worden sind. Die darauf nach meiner Methode vergoldeten Objecte halten die scharfe französische Farbe aus, ohne hierdurch zu leiden, und haben ein schönes reiches Ansehen.

Es ist mir nun auch gelungen, eine matte Vergoldung auf galvanische Weise zu erhalten, welche dem schönen Pariser Matt nicht nachsteht. Ich wurde durch einen Aufsatz des Hrn. M. H. Jacobi *„über die galvanische Vergoldung"* (*Bulletin de St. Pétersbourg, T. I. No. 5,* im Journ. f. prakt. Chemie, XXVIII. 183) hierauf geleitet, in welchem die Methode des Hrn. Briant näher beschrieben ist. Derselbe bedient sich als Vergoldungsflüssigkeit einer Auflösung von blausaurem Eisenkali, welche er einige Minuten lang mit Goldoxyd und einem Zusatz von Aetzkali kocht, darauf den entstandenen braunen Niederschlag (Eisenoxydhydrat) abfiltrirt. Die filtrirte gelbe, klare Flüssigkeit ist die Vergoldungssolution. Das Goldoxyd wird, auf bekannte Weise, durch Digestion von Magnesia mit einer Auflösung von Goldchlorid (salzsaurem Goldoxyd) dargestellt.

Ich habe diese Vergoldungsflüssigkeit auf folgende Weise dargestellt: 2 Ducaten wurden in Königswasser auf die bekannte Weise aufgelöst, die fast trockne Salzmasse mit reinem Wasser verdünnt und mit $\frac{1}{8}$ Pfund gebrannter Magnesia in einer Porcellanschale als dünner Brei erwärmt, die erhaltene hellgelbe goldsaure (oder Goldoxyd-) Magnesia abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und mit verdünnter *reiner* Salpetersäure erwärmt. Das entstandene gelbbraune Goldoxydhydrat wurde abfiltrirt, mit dem Filter feucht in eine kochende Lösung von $\frac{1}{2}$ Pfd. gelbem blausaurem Eisenkali und 1 Loth Aetzkali gethan und etwa 5 Minuten lang kochend erhalten, alsdann von dem ausgeschiedenen Eisenoxyd abfiltrirt und die filtrirte Flüssigkeit zum Vergolden verwandt. — Es wurde mittelst derselben eine reine matte Vergoldung erhalten.

Man sieht sogleich, dass die von Hrn. Briant in Anwendung gesetzte Vergoldungsflüssigkeit mit der von mir angegebenen fast identisch ist, nur ist die nach meiner Methode bereitete Flüssigkeit minder umständlich darzustellen und minder kostbar; auch habe ich mit der nach meiner Angabe gefertigten Goldsolution ein schönes Pariser Matt erhalten; auf welche Art, werde ich sogleich angeben.

Es ist diese Erfahrung ein Beweis mehr für die Vorzüglichkeit der Anwendung des gelben blausauren Eisenkali's bei der Vergoldung; — eine Erfahrung, die um so wichtiger ist, da hierdurch das weit kostspieligere und giftige Cyankalium *entbehrlich* gemacht wird. Ich habe mit Auflösungen von Cyangold in Cyankalium ebenfalls vergoldet, aber durchaus nicht schönere Resultate erhalten als bei Anwendung des unschädlichen und billigern Blutlaugensalzes.

Als Vergoldungsflüssigkeit nahm ich, wie schon bemerkt, eine nach meiner Methode bereitete Solution, übrigens verfuhr ich ganz so wie Hr. Briant angegeben hat, um ein schönes, dem Pariser gleichkommendes Matt zu erzeugen. Hr. Briant bediente sich zur Zersetzung der Goldflüssigkeit keiner vielplattigen Batterie, sondern nur eines einfachen Daniell'schen Plattenpaars. Ich nahm zur Erzeugung des elektrischen Stroms ein einziges Element, wie ich ein solches bei der Verkupferung beschrieben habe (ein Glas, etwa $\frac{1}{2}$ Quart haltend, 6 Zoll hoch, 3 Zoll Durchmesser, mit eingesetztem Kupfer-, Thon-

und Zinkcylinder); der Raum zwischen dem Glase, Kupfer- und Thoncylinder wurde mit Kupfervitriol-Lösung theilweise gefüllt, in den Thoncylinder starke Kochsalzlösung gegossen und in denselben der Zinkcylinder hineingestellt. Um das Kupferende wurde ein Kupferdraht mehrere Male gewickelt und an das andere Ende desselben ein Platinblech befestigt; um den Zinklappen der Kette wurde ebenfalls ein Kupferdraht gewunden und an diesen der matt zu vergoldende Gegenstand befestigt. So vorgerichtet, tauchten beide Drahtenden, ohne sich zu berühren, in die Vergoldungsflüssigkeit ein. Ich bemerkte fast gar keine äusserliche Veränderung in der Flüssigkeit, der elektrische Strom war demnach ein nur sehr schwacher; nach 24 Stunden fand ich aber sowohl den Kupferdraht, als auch die an demselben befestigte Figur, aus massivem Silber bestehend (Höhe der Figur etwa 4½—5 Zoll) *sehr schön matt* vergoldet. Ich verdünnte jetzt die Vergoldungsflüssigkeit mit etwas Wasser und liess noch etwa 6—8 Stunden den Gegenstand in der Solution; alsdann nahm ich denselben heraus, spülte ihn in Regenwasser ab, tauchte ihn einige Minuten in kochendes Regenwasser, nahm ihn aus demselben heraus und liess ihn an der Luft abtrocknen, was sehr bald stattfindet. Hierdurch erhielt ich ein schönes Matt. Eben so erhielt ich auch auf Messing (Bronze) ein schönes Matt, nur hatte ich vorher die Statuette (4—5 Zoll hoch) nach meiner Methode matt versilbert; die Farbe der Vergoldung hatte dadurch ein etwas *helleres*, matt goldgelbes Ansehen erhalten. Ich arbeitete, wie immer, ohne alle Erwärmung der Flüssigkeit, bei der gewöhnlichen Temperatur. Noch bemerke ich, dass, wenn auch *vor* der Vergoldung die Flächen glänzend waren, die Vergoldung dennoch ein schönes mattes Ansehen erhält. Die wesentlichen Bedingungen, um eine solche Vergoldung zu erzielen, sind demnach, nächst der in Anwendung gebrachten Goldlösung, eine *sehr schwache* und *lange Zeit* andauernde elektrische Zersetzungs-Thätigkeit.

Was übrigens die von mir in Anwendung gebrachte Goldlösung anlangt, so war es eine solche, welche mindestens ein halbes Jahr alt war, in welcher schon eine ziemliche Anzahl von Gegenständen verschiedener Metalle vergoldet worden war, über deren Zusammensetzung ich also nicht mehr Rechenschaft geben kann. Auf jeden Fall wird man gut thun, sich bei der

matten Vergoldung derjenigen Flüssigkeit zu bedienen, welche mit Goldoxyd bereitet worden ist, wie ich oben angegeben habe, denn diese giebt, nach der angegebenen Operationsmethode, immer ein sicheres Resultat, wovon ich mich durch angestellte Versuche überzeugt habe.

Das schöne, auf diese Weise erhaltene Matt verhält sich übrigens gerade so wie das mittelst Färben auf im Feuer vergoldete Gegenstände erzeugte Matt, d. h. es darf weder stark gestossen, noch gerieben werden, denn sonst entstehen, wo die zu heftige Berührung stattgefunden hat, sogleich helle, goldglänzende Flecke.

Dadurch, dass ein Verfahren gefunden worden ist, das schöne Pariser Matt hervorzubringen, ist die Untersuchung über die galvanische Vergoldung als in sich abgeschlossen zu betrachten, denn nur diese Aufgabe war noch zu lösen. Es ist nun die Sache des Praktikers, die durch den Versuch erhaltenen günstigen Resultate für seinen Zweck im grössern Maassstabe und nach seiner Einsicht zu verwenden. Noch vor einiger Zeit wollte ein Durchreisender hier in Berlin das Geheimniss, ein schönes Pariser Matt hervorzubringen, für eine Prämie von mehreren Tausend Thalern verkaufen. Um so mehr ist es erfreulich, auf dem Wege des Versuches ein Verfahren gefunden zu haben, welches, nach den Proben, die ich Sachverständigen vorgelegt habe, allen Anforderungen entspricht, welche man in dieser Beziehung feststellen kann.

Einige nachträgliche Bemerkungen über die galvanische Versilberung.

Ich habe in meiner Abhandlung über galvanische Vergoldung und Versilberung bei letzterer angegeben: Man soll 1 Loth salpetersaures Silberoxyd in 1 Pfund Regenwasser auflösen und so lange Cyankalium zusetzen, bis der anfangs entstandene Niederschlag (Cyansilber) sich wieder klar aufgelöst hat. Hierzu erlaube ich mir folgende Bemerkungen:

Es kommt bisweilen vor, dass sich nicht Alles klar auflöst, wenn auch noch so viel Cyankalium hinzugesetzt wird; man setze daher nie mehr als auf ein Loth salpetersaures Silberoxyd etwa 2—3 Loth Cyankalium hinzu; löst sich nicht Alles auf, so filtrire man ab und brauche die klare durchgelaufene Flüssigkeit zum Versilbern. Der Rückstand auf dem

Filter ist alsdann gewöhnlich cyansaures und auch kohlensaures Silberoxyd; diese können gelegentlich wieder zu metallischem Silber eingeschmolzen werden. Diese Salze lösen sich in Cyankalium nicht auf, daher kann es kommen, und ist mir schon vorgekommen, dass durch den Zusatz von Cyankalium, selbst in dem grössten Uebermaasse, doch die Flüssigkeit nicht ganz klar wird. Es ist hier nicht der Ort, zu zeigen, wie cyansaures und kohlensaures Kali mit dem Cyankalium zusammen vorkommen können; es wird genügen, den Praktiker auf diesen Umstand hierdurch aufmerksam gemacht zu haben.

Ferner habe ich noch anzuführen, dass mit einer *concentrirten* Lösung von Cyansilber in Cyankalium eine schön matt weisse Versilberung erhalten wird, dass die Versilberung aber glänzend weiss wird, wenn man die Lösung mehr mit Wasser verdünnt, wenn man auf 1 Loth salpetersaures Silberoxyd etwa 1, 1½ bis 2 Quart Wasser nimmt. Gegenstände, wie Knöpfe, mit der zuletzt angegebenen verdünnten Silberlösung versilbert, lassen sich sehr schön poliren und steigen nicht beim Poliren auf. — Durch Vermischung von Cyansilber- und Cyangold-Lösungen erhält man Versilberungen von verschiedener Färbung. So erhielt ich eine angenehm grünlich-weisse Versilberung durch eine Vermischung von einer Gold- und Silberlösung, in welcher die letztere vorwaltete.

XV.

Ueber Verkupferung des Zinks und des Eisens, so wie über Bronzirung, Verbleiung, Verzinkung und Verzinnung des Eisens auf galvanischem Wege.

Von

Dr. L. ELSNER.

(Aus d. Verhandl. d. Vereins z. Bef. d. Gewerbfleisses in Preussen. 1843. Zweite Lief.)

Die Wichtigkeit der Auffindung einer Methode, das so leicht von der Luft und Feuchtigkeit angreifbare Zink gegen diesen, seiner ausgedehnteren Anwendung für die Praxis so ungünstigen Einfluss zu schützen, ist Veranlassung gewesen,

dass schon vor einigen Jahren verschiedene Vorschläge zu diesem Zwecke gemacht worden sind. So wurden z. B. in dem *Mechanics Magazine Vol. XXXI. p. 162* mehrere Vorschriften gegeben, Zink dadurch zu verkupfern, dass man Zinkgegenstände mit Auflösungen von Kupferchlorid, oder, was dasselbe sagt, mit salzsaurem Kupferoxyd überziehen soll. Hierzu bemerke ich, dass, ehe ich diese Vorschriften kannte, von mir Zinkabgüsse auf die Weise verkupfert worden sind, dass ich dieselben in Auflösungen von Kupfervitriol oder Grünspan, in Essig gelöst, getaucht, in Wasser abgespült und alsdann mit reinen Lappen abgetrocknet hatte. Diese Ueberzüge waren aber nur sehr dünn und die Farbe des überkupferten Zinks nichts weniger als angenehm kupferfarbig, im Gegentheil, besonders bei Anwendung der Auflösung des Kupferchlorids (*salt of copper* in dem englischen Journal genannt), fast dunkelbraun. Ich bin übrigens noch im Besitz eines auf diese Art überkupferten Zinkabgusses, welcher sich seit jener Zeit durchaus nicht verändert hat.

Durch die Veröffentlichung des Berichts des Herrn Dumas an die französische Academie, über die Methode der Herren Elkington und v. Ruolz, auf galvanische Weise zu vergolden, zu versilbern, zu verkupfern etc., in den *Comptes rendus Nov. 1841*, in *Dingler's Journ. Bd. LXXXIII. Hft. 2*, bekam der in Rede stehende Gegenstand, so wie die Verkupferung des Eisens, wieder eine erneuerte Bedeutsamkeit, um so mehr, da von der galvanischen Verkupferung ausgesagt wurde, sie habe alle Eigenschaften des metallischen Kupfers, hinsichtlich der Farbe, des Glanzes und des Widerstandes gegen die ungünstigen Einflüsse der Luft, auch lasse sich dieselbe beliebig stark auftragen, ohne abzublättern, Vorzüge, welche dieser Verkupferung einen grossen Werth sichern. Die Verkupferungsflüssigkeit bestand aus Cyankupfer, aufgelöst in einer mit Wasser bereiteten Auflösung von Cyankalium. Der zur chemischen Zersetzung nothwendige galvanische Strom wurde durch eine sogenannte constante Batterie erzeugt, bestehend aus acht einzelnen Elementen; die Füllung dieser letzteren bestand aus Kupfervitriol-Lösung, in welche die Kupferbleche eingestellt, und aus Salzlösung, in welche die Zinkbleche getaucht wurden. Die Seitenlänge der Bleche war gegen 7½ Zoll.

Die Angaben, sowohl über die Verkupferungsflüssigkeit, als über die in Anwendung gebrachte galvanische Batterie, sind nicht bestimmt genug, und ich suchte, sobald es mir meine Zeit erlaubte, durch einige Versuche diese beiden Haupterfordernisse so festzustellen, dass jeder Praktiker in Stand gesetzt sei, die Verkupferung auf galvanische Weise, bei einiger Uebung, leicht ausführen zu können.

Die Resultate meiner Versuche erlaube ich mir in Folgendem mitzutheilen.

Die zur Verkupferung des Zinks wie des Eisens anzuwendende Flüssigkeit wird am sichersten auf folgende Weise dargestellt:

Man nimmt eine beliebige Menge krystallisirten Kupfervitriol (blauen Vitriol), zerreibt die Krystalle und löst sie in der erforderlichen Menge Wasser bei gewöhnlicher Temperatur auf; man wird etwa auf einen Theil Kupfervitriol vier Theile Wasser zur Lösung anzuwenden haben. Diese Lösung kann noch mit etwa 8 Theilen Wasser verdünnt werden, so dass auf einen Theil Vitriol 12 Theile Wasser kommen. Zu dieser blau gefärbten Flüssigkeit schüttet man, unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe, so lange Cyankalium hinzu, bis der anfangs entstandene rothbraune Niederschlag sich völlig wieder aufgelöst hat und die Flüssigkeit farblos und klar erscheint; man wird auf 1 Theil Kupfervitriol gegen $2\frac{1}{2}$ bis 3 Theile Cyankalium bedürfen. Die Flüssigkeit wird durch weisses Fliesspapier filtrirt und ist nun zur Verkupferung anzuwenden. Man kann sogar auf 1 Loth krystallisirten Kupfervitriol zwei Pfund Wasser nehmen, und man erhält eine Verkupferungsflüssigkeit, welche beim Gebrauche eine gute Verkupferung liefert. Auch wird man gut thun, besonders bei der Bereitung grosser Quantitäten derselben, letztere entweder unter einem gut ziehenden Schornstein, oder im Freien vorzunehmen.

Noch habe ich anzuführen, dass die Farbe des Niederschlags, welcher entsteht, wenn Kupfervitriol-Lösung mit Cyankalium versetzt wird, eigentlich nicht rothbraun, wie ich angegeben, sondern schmuzig grün sein muss. Der Grund dieser Erscheinung ist aber folgender: Ist der angewandte Kupfervitriol frei von Eisen, so ist der Niederschlag schmuzig gelb, es ist Kupfercyanid, oder blausaures Kupferoxyd; ist da-

gegen der Kupfervitriol eisenhaltig, wie dieses meistens der Fall ist, so erscheint der Niederschlag rothbraun, er besteht dann aus Eisencyanür mit Kupfercyanid (oder aus blausaurem Eisenoxydul + blausaurem Kupferoxyd). Beide Niederschläge sind in einem Ueberschusse von Cyankalium löslich. Ich habe übrigens nur mit gewöhnlichem Kupfervitriol gearbeitet und ganz gute Resultate erhalten. Statt Kupfervitriol anzuwenden, kann man auch salzsaures Kupferoxyd, Kupferchlorid, in Wasser auflösen und im Uebrigen wie oben angegeben verfahren. Um salzsaures Kupferoxyd auf eine billige Weise zu bereiten, kann man Kupferhammerschlag in Salzsäure auflösen, filtriren und in einer Porcellanschale bis zur Krystallisation verdampfen, wodurch man grasgrüne Nadeln von Kupferchlorid erhält. Auf jeden Fall ist die Darstellung dieses Salzes umständlicher, und die Verkupferung fällt gar nicht anders mit ihm aus als mit dem im Handel leicht zu habenden wohlfeilern Kupfervitriol.

Zur Erzeugung des galvanischen Stromes bediente ich mich der bekannten constanten Batterien von Daniell oder Mullin.

Schon in dem französischen Berichte wird bemerkt, dass die galvanische Verkupferung bei weitem langsamer stattfinde als die Vergoldung und Versilberung, dass es auch nothwendig erscheine, statt 6 einzelner Elemente deren 8 anzuwenden; ich habe mich daher einer solchen Batterie bedient, obgleich die Anwendung derselben bei der galvanischen Vergoldung und Versilberung durchaus nicht nothwendiges Erforderniss ist, da, wie ich vor Kurzem gezeigt habe, Vergoldungen sowohl wie Versilberungen mittelst einer *einfachen* Kette ausgeführt werden können. Ich wandte jedoch nur 3 oder 4 solcher Elemente an, von nur 6 Zoll Seitenlänge der Kupfer- und Zinkbleche, und erhielt völlig genügende Resultate, auch war die Temperatur nicht, wie bei den französischen Versuchen, 35° C., sondern nur 18—20° C., d. h. gewöhnliche Zimmerwärme. Die Beschaffenheit der angewandten galvanischen Elemente ist vorn S. 160 f. bereits erwähnt. Die Zinkcylinder wurden vor dem Gebrauche amalgamirt. Die Gläser dürfen nie so vollgefüllt werden, dass die Kupferlösung zu der Salzlösung überlaufen kann. An den Kupfercylindern sowohl als an den Zinkcylindern sind hervorstehende Lappen angebracht, mittelst welcher jedes einzelne Element mit dem andern immer so ver-

bunden wird, dass der Zinklappen des einen mit dem Kupferlappen des andern durch metallene Schraubenzwingen in innige Berührung gebracht und fest angedrückt wird. An den letzten freien Zink- und den letzten freien Kupferlappen werden die Leitungsdrähte befestigt. Nach einem anhaltenden Gebrauch der Batterie von 2—3 Tagen muss Salzlösung sowohl wie Kupfervitriol-Lösung ausgegossen und durch frische ersetzt werden, auch ist es nothwendig, alsdann die Zink-, Kupfer- und Thoncylinder sorgfältig reinigen zu lassen*). Man thut gut, die Salzlösung lieber schon nach 24 Stunden zu erneuern. Die Batterie heisst eine constante, weil ihre Wirkung mehrere Tage lang andauert, und da in jedem Zeittheilchen die Niederschlagung des aufgelösten Metalles (hier des Kupfers) erfolgt, so folgt daraus, dass, je länger ein Gegenstand in der Flüssigkeit bleibt, der Niederschlag des aufgelösten Metalles auf das eingetauchte um so stärker werden muss, da die Zeitdauer des elektrischen Stromes und die hieraus hervorgegangene chemische Zersetzung der Flüssigkeit zu einander in einem directen Verhältnisse stehen. Die Leitungsdrähte, welche von dem Kupfer- und dem Zinkende der Batterie ausgehen, können von ausgeglühtem, blank mit Sand geputztem Kupferdraht sein; an den von dem Zinkende ausgehenden Draht wird der zu verkupfernde Gegenstand befestigt, und der von dem Kupferende der Batterie ausgehende Draht wird an seinem freien Ende mehrere Male spiralförmig gebogen, so dass die Windungen der Spirale in einer Ebene liegen; auf diese kann ein Stückchen Kupferblech gelegt werden.

Man taucht nun den zu verkupfernden Gegenstand in die in ein Glas oder sonstiges Gefäss gegossene Verkupferungslösung so ein, dass er völlig von der letztern bedeckt ist, und nähert die vom Kupferende der Batterie ausgehende Drahtspirale dem Gegenstande, wenn er eine Fläche ist, so dass die Spirale einige Linien weit von derselben absteht; ist es ein runder Körper, so wird er in einigen Linien Entfernung mit

*) Bisweilen fand ich die porösen Thoncylinder mit kleinen mikroskopischen Kupferkrystallen bedeckt, gerade so wie sich mitunter das metallische Kupfer in der Natur in sein Muttergestein eingesprengt findet.

dem vom Kupferende herkommenden Drahte umwunden; nie darf dieser Draht den Gegenstand berühren *). Man sieht bald, dass ein zartes Kupferhäutchen sich auf das Zink- oder Eisenstück niederschlägt und Bläschen an dem vom Kupferende ausgehenden Drahte sich entwickeln. Liegt nun ein Stückchen Kupferblech auf der Spirale, so wird dieses nach und nach aufgelöst, auch schon der Draht selbst zeigt sich immer stark angegriffen, wird aufgelöst und brüchig. Es bildet sich nämlich Cyankupfer, dieses löst sich wieder auf und erhält auf diese Weise eine gleich bleibende Concentration. Diese Erfahrung führt auch schon Herr Dr. Petzholdt in seiner kleinen Schrift: „*Die galvanische Vergoldung, Versilberung, Verkupferung. Dresden und Leipzig 1842*" an **). Lässt man den Gegenstand 1 bis 2 Stunden der Wirkung des Stromes ausgesetzt, so erhält er eine schöne hellrothe Verkupferung, lässt man ihn dagegen 12 bis 24 Stunden mit der Flüssigkeit und dem Apparate in Verbindung stehen, so wird die Verkupferung dunkler, aber immer schön, auch ist der Kupferniederschlag stärker, wie sich aus dem oben angeführten Gesetze ergiebt. Eben so ist die Farbe der Verkupferung bei verschiedener Concentration der Flüssigkeit verschieden. Der Praktiker kann daher sogar verschieden gefärbte Kupferniederschläge hervorbringen. — Hat die Verkupferung die gewünschte Farbe erhalten, so nimmt man den Gegenstand aus der Auflösung, spült ihn mit Wasser ab und putzt denselben mittelst einer Bürste mit Weinsteinpulver (*Crystalli Tartari*), wodurch die Farbe sehr an Glanz gewinnt; hierauf trocknet man gut mit reinen Lappen ab. Auf die angegebene Art überkupferte Zinkobjecte überzogen sich nach einigen Wochen hin und her mit einer bläulich-grünen Patina. Soll die Verkupferung gut gelingen,

---

*) Man kann auch Platindraht als Leitungsdraht anwenden, der Erfolg ist derselbe; oft sah ich bei Anwendung eines Platindrahtes bei zufälliger Berührung desselben mit dem zu verkupfernden Gegenstande (Zinkgussobjecte) deutlich helle Funken in der Flüssigkeit entstehen.

**) Bei der Vergoldung sowohl als bei der Versilberung hat Hr. Petzholdt angegeben, Gold- u. Silberdrähte mit dem Kupferpole der Batterie zu verbinden und dieselben in die Gold- oder Silbersolution eintauchen zu lassen.

so muss der zu überkupfernde Gegenstand vorher sorgfältig mit Weinsteinpulver und feinem Sand, mit etwas Wasser angerührt, abgerieben, dann mit Wasser abgespült und sogleich in den Apparat eingehangen werden; besonders zu beachten ist dieser Umstand bei der Verkupferung des Zinks, jedoch ist dieselbe Reinigung auch bei Eisenblech und Gusseisen vorher auszuführen.

Die von mir auf elektro-chemische Weise verkupferten Zinkgussgegenstände hatten ganz das Ansehen, als seien dieselben aus gediegenem Kupfer gefertigt. Nach den Resultaten, welche ich bei der Verkupferung des Zinks erhalten habe, zu urtheilen, ist Alles erreicht, was man in dieser Beziehung nur immer gewünscht hat, und jedenfalls ist der grössern Anwendung des Zinks für die Praxis eine sehr günstige Aussicht gestellt, da die früher gekannte Verkupferung desselben mit der so eben von mir beschriebenen in Hinsicht der Schönheit der letztern in der That nicht zu vergleichen ist, denn sie sitzt auch so fest auf, dass sie sich sogar poliren lässt, wobei die schöne rothe Kupferfarbe erst recht hervortritt. Dass man übrigens mittelst desselben Apparates, nur unter Anwendung von Cyangold- und Cyansilberlösungen anstatt Kupferauflösung, Zink vergolden und versilbern kann (besonders schön vergoldet und versilbert sich Zink, welches vorher verkupfert worden ist), liegt so nahe, dass ich nur darauf aufmerksam zu machen habe, um die Versuche der Praktiker auch auf diesen der Technik wichtigen Umstand hinzuleiten.

Vielleicht dürfte für manche Fälle nachstehende Bemerkung nicht ganz werthlos erscheinen. In dem *baierschen Gewerbeblatt, Mon. Apr. 1842*, findet sich eine Notiz der Herren Kaiser und Alexander, vergoldete Gegenstände wieder zu *entgolden*, und zwar auch auf galvanischem Wege, nämlich dadurch, dass man den vergoldeten Gegenstand an den *vom Kupferende* der Batterie kommenden Draht hängt und den vom Zinkende herkommenden Draht in die Flüssigkeit taucht, wodurch das Gold von dem vergoldeten Gegenstande abgelöst wird. — Da die Gesetze bei der Verkupferung ganz dieselben sind, so wird man eben so gut verkupferte Gegenstände *entkupfern* können, wenn man mit denselben gerade so verfährt, als es für die vergoldeten angegeben worden ist.

Die Verkupferung geschieht schneller, wenn die Verkupferungsflüssigkeit erwärmt wird; bei einer verdünnten Lösung wird das Kupfer glänzend, bei einer concentrirten matt rosenroth niedergeschlagen, welche Erscheinung ich besonders bei der Verkupferung des Gusseisens bemerkt habe. Die einfache Kette, wie ich sie bei der Vergoldung und Versilberung angewandt habe, ist nur im Stande, das Eisen und das Zink mit einer sehr dünnen Haut zu überziehen, daher in diesem Falle die Anwendung einer galvanischen Batterie erforderlich ist. Ueberkupfertes Zink und überkupfertes Eisen werden von der Luft nicht weiter angegriffen. Ueberkupfertes Gusseisen bedeckt sich nach einiger Zeit mit einem grünlich-bläulichen Anflug, einer Patina ähnlich, jedoch geschieht diess nur stellenweise. Bei sehr grossen Gegenständen kommt die galvanische Verkupferung bei weitem theurer zu stehen als ein Ueberzug von Leinölfirniss, eine Bemerkung, welche gewiss nicht auffallend erscheinen wird, wenn man den Preis des Cyankaliums in Betracht zieht, von welchem grosse Quantitäten erforderlich sind.

Herr von Ruolz hat ein Verfahren vorgeschlagen, Eisen galvanisch *zu bronziren* (*Dingler's polyt. Journ. Bd. LXXXVI. Heft 1*). Ich habe versucht, auf eine einfachere Weise dasselbe Resultat zu erhalten. Es wurde eine Cyankupferlösung, wie ich dieselbe zur Verkupferung des Eisens und Zinks gebrauchte, mit einer verhältnissmässigen Menge Zinnchlorid, welches mit Aetzkali und Wasser so lange gekocht worden war, bis sich das ausgeschiedene Zinnoxyd wieder aufgelöst hatte, versetzt. Ich versuchte, auf die bekannte Weise gusseiserne Gegenstände zu bronziren. Ich nahm auf etwa 2 Loth Kupfervitriol, in 2 Pfund Wasser gelöst, zwei Quentchen Zinnchlorid, mit Aetzkali im Ueberschusse gekocht. In der That wurde auch schon in der ersten Zeit der Wirkung des galvanischen Stromes auf die Zinn-Kupfer-Lösung der Gegenstand mit einem graugelben Ueberzuge bedeckt. Ehe aber der Gegenstand mit einer ziemlich starken Bronzeschicht bedeckt war, dauerte es 12 Stunden. Dieser graugelbe Ueberzug wird, mit dem Polirstahl geglättet, glänzend. Die Farbe dieses Niederschlages ist übrigens derjenigen des Schwefelkieses ähnlich, d. h. matt graugrünlich-gelb (speisgelb, wie sie die Mineralogen nennen),

jedoch glänzend nach dem Poliren. Ich gestehe, dass mir der schöne galvanisch erzeugte Kupferniederschlag besser gefällt, auch ist er nicht einer gewissen Unsicherheit in seiner Darstellung unterworfen, wie die sogenannte galvanische Bronzirung. Herr Dr. Fehling hat nämlich gefunden, dass frisch bereitete Cyankupfer-Zinnauflösung bronzirt, später aber nur verkupfert (*Dingler's polyt. Journ. Bd. LXXXVI. Heft 5*). Dass übrigens Metalle aus gemischten Auflösungen zusammen niedergeschlagen werden, ist eine schon lange bekannte Thatsache. So fand ich z. B. schon vor mehreren Jahren, dass Arsenik und Antimon zusammen niedergeschlagen werden, wenn sie beide in Auflösungen enthalten sind (siehe meine Abhandlung über den Arsenikgehalt des Brechweinsteines, in *Kastner's Archiv Bd. I. 1830*).

Sollen Gusseisen oder Zinkgegenstände galvanisch *verkupfert*, mit Zink oder Blei überzogen werden, so muss die Metallfläche vorher so gut, wie nur irgend thunlich, gereinigt werden. Hat man diesem Umstande nicht alle Aufmerksamkeit zugewandt, so gelingt die Operation sicherlich nur sehr unvollkommen. In *Dingler's Journ. Bd. LXVI. S. 126* ist ein Verfahren angegeben, eine solche Reinigung der Flächen auf galvanische Art vorzunehmen. Die Operation ist folgende: Man taucht die zu reinigenden gusseisernen Objecte in verdünnte Schwefelsäure (1 Schwefelsäure, 16 Wasser), nachdem sie vorher mit einem Draht verbunden worden, an welchem ein Stück Zink befestigt ist. Nach kurzer Zeit ist die schwarze Oberfläche blank.

Ich habe gefunden, dass dieses Verfahren bei feineren, nicht sehr rostigen gusseisernen Gegenständen recht gute Resultate giebt, allein bei gröberen, stark oxydirten Stücken half allein starkes Abputzen mit Sand und Salzsäure. Auch das Stück Zink, welches vorher mit einer grauen Oxydschicht bedeckt war, wurde hiervon befreit und auf diese Weise gleichfalls gereinigt. Die gereinigten Gegenstände müssen gut in Wasser abgespült werden. Ja selbst Zinkcylinder, welche zu galvanischen Batterien gebraucht worden und mit einem dicken schwarzen Ueberzuge überdeckt waren, wurden, auf diese galvanische Art gereinigt, weit reiner als durch Abputzen mit Sand.

Ich gehe jetzt zu der Mittheilung der Resultate über,

welche ich bei der galvanischen *Verbleiung* und *Verzinkung* erhalten habe.

Ich bereitete die Bleiauflösung durch Kochen von Glätte mit ätzender Kalilauge, so dass noch Glätte unaufgelöst zurückblieb; die Kalilösung hat ein spec. Gew. von 1,33. Nachdem sich die nicht gelöste Glätte völlig abgesetzt hatte und die darüber stehende Flüssigkeit klar geworden war, wurde sie abgegossen und in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Bei der galvanischen Niederschlagung des Bleies auf Gusseisen wurde ganz so verfahren, wie ich es oben bei der Verkupferung angegeben habe. Um die Flüssigkeit auf gleicher Concentration zu erhalten, kann an den vom Kupferende kommenden Draht ein Stück Blei befestigt werden, oder man setzt der Flüssigkeit nach einiger Zeit wieder Glätte hinzu. Der elektrische Strom muss in diesem Falle nur ein äusserst schwacher sein, denn sonst fällt das Blei pulverförmig nieder und lässt sich schon durch Rütteln wieder von dem Gegenstande abschütteln. Der Strom darf nur so stark sein, dass eine höchst schwache Entwickelung von Gasbläschen an dem Kupferdrahte stattfindet, welcher vom Kupferende der galvanischen Kette herkommt. Ich wandte 2 constante Ketten an, wie ich sie oben beschrieben habe, nachdem dieselben schon mehrere Tage lang vorher zur galvanischen Verkupferung in Thätigkeit gewesen waren, ja ich habe die Ueberzeugung, dass eine einzige constante Kette zur Verbleiung hinreichend ist. Geht die Operation gut von Statten, d. h. ist der galvanische Strom ein sehr schwacher, so bedeckt sich der Kupferdraht, welcher vom Zinkende der Kette kommt, mit einem weissgrauen, fest anhaftenden, metallisch glänzenden Bleiüberzuge, welcher ebenfalls den gusseisernen Gegenstand überzieht, der an diesem Drahte befestigt ist. Nach einigen Tagen ist die abgelagerte Bleischicht dick genug, um das Eisen gegen das Rosten zu schüzzen; der Gegenstand wird aus der Flüssigkeit herausgenommen, in Wasser völlig abgespült und alsdann getrocknet. Die Farbe ist, wie bemerkt, hell bleigrau, läuft aber nach einiger Zeit schwärzlich-grau an, ein Fall, der bekanntlich auch bei gediegenem Blei auf frischen Schnittflächen eintritt. Ich fand die Bleiaufnahme bei meinen Versuchen etwa zu 2 bis 3 Procent.

Ueber *Verzinkung* des Eisens auf galvanische Weise ist in dem schon öfters erwähnten Berichte noch weniger gesagt und nur angeführt, dass sich das Eisen auf diesem Wege ebenfalls mit Zink überziehen lasse.

Das Eisen zu verzinken, ist bekanntlich der Gegenstand schon vieler Versuche gewesen, aber alle haben nicht zufrieden stellende Resultate gegeben. Ich erinnere an das galvanisirte Eisen. Ich habe schon im vorigen Jahre Eisen dadurch zu verzinken gesucht, dass ich Stücke dieses Metalles mit granulirtem Zink und einer sehr starken Salmiakauflösung in Wasser kochte; ich fand, dass das Eisen durch diese Operation mit einer sehr dünnen Zinkschicht bedeckt wurde, aber eine stärkere Schicht zu erhalten, gelang nicht. Herr Dr. Böttger hat vor einigen Jahren dasselbe Verfahren in Anwendung gebracht, um Kupfer und Messing mit einer blanken Zinkschicht zu überziehen (*Annalen der Chemie u. Pharmacie, Bd. XXXIV. S. 84*).

Um nun Eisen galvanisch zu verzinken, löste ich Zink in solchem Verhältnisse in Salzsäure auf, dass Zink unaufgelöst zurückblieb; das erhaltene salzsaure Zinkoxyd oder Chlorzink wurde mit Wasser verdünnt und so lange mit Aetzkaliauflösung versetzt, bis der anfangs entstehende Niederschlag (Zinkoxydhydrat) sich wieder aufgelöst hatte. Die klare Flüssigkeit wurde zur Verzinkung des Eisens verwandt. Das Verfahren bei der Operation war das schon öfters erwähnte. Das Eisen überzieht sich hierbei mit einer grauweissen Schicht metallischen Zinks, allein der Niederschlag ist nur ein sehr dünner; er wurde nicht stärker bei Anwendung einer grössern Anzahl von Elementen, eben so wenig half eine sehr lange Zeitdauer der Operation, auch Erwärmen der Zinkauflösung gab keine besseren Resultate. Keine günstigeren Resultate hat Herr v. Ruolz erhalten, wie aus seinen eigenen Mittheilungen hervorgeht (*Dingler's Journ. Bd. LXXXVI. Heft 1*); er fand noch ausserdem, dass, wenn durch irgend eine Veranlassung eine von Zink freie Stelle an einem auf die angegebene Weise galvanisch verzinkten Eisenobject entsteht, das Rosten desselben noch viel rascher und unaufhaltbar stattfindet. Herr v. Ruolz zieht daher die Verkupferung und Verbleiung des Eisens der Verzinkung desselben vor; ich kann, meinen Erfahrungen ge-

mäss, die Ansicht desselben nur bestätigen, bin aber nicht seiner Meinung, verbleite gusseiserne Röhren zu Wasserleitungen in Vorschlag zu bringen, mindestens nicht zu solchen, durch welche Trinkwasser fliessen soll, da ältere wie auch neuere Erfahrungen zur Genüge darthun, wie leicht möglich es ist, dass solches Wasser bleihaltig und daher der Gesundheit nachtheilig werden kann.

Dieser Uebelstand fällt weg bei *verzinnten* gusseisernen Gegenständen; ich habe daher auf galvanische Weise Eisen und Zink auch mit *Zinn* zu überziehen versucht und sehr genügende Resultate erhalten. Herr v. Ruolz führt ebenfalls an, dass er Gegenstände von den oben genannten Metallen galvanisch verzinnt habe; genauere Angaben fehlen aber über das Verfahren.

Ich löste $1\frac{1}{2}$ bis 2 Loth Zinnchlorid (salzsaures Zinnoxyd) in 2 Pfund Wasser auf, setzte Aetzkali so lange hinzu, bis der anfangs entstehende Niederschlag (Zinnoxydhydrat) sich wieder völlig aufgelöst hatte und die Flüssigkeit klar erschien. Die Flüssigkeit, der Wirkung einer elektrischen Thätigkeit von zwei von mir oben beschriebenen galvanischen constanten Elementen ausgesetzt, verzinnte Gegenstände von Gusseisen und von Zink nach 8 bis 10 Stunden. Die Färbung war eine matte, rein weisse, der Ueberzug nahm Politur an und ertrug Abscheuern mit Sand. Bedingung ist auch hierbei, dass die Oberflächen der Metalle rein und oxydfrei sind. Bei Anwendung von 3 Elementen war der Strom zu stark, das Zinn schlug sich in krystallinischen Blättchen nieder, welche sich abwischen liessen. Die Operation selbst war ganz dieselbe, wie ich sie oben beschrieben habe; der Gegenstand wurde an den vom Zink kommenden Kupferdraht befestigt, und an den vom Kupferende herkommenden Draht wurde ein Stück ausgewalztes Zinn angehängt.

Proben von verkupferten Zink- und Eisengegenständen, wie auch auf galvanische Weise mit Zinn, Zink, Blei und Bronze überzogene gusseiserne Objecte habe ich die Ehre gehabt, in den Versammlungen des Gewerbevereins vorzulegen.

XVI.

Ueber das Chromchlorid.

Von

AD. MOBERG aus Helsingfors.

(Auszug aus einer Dissertation: „*De chloreto chromico.*")

Wenn man Chromoxydhydrat in Salzsäure auflöst, so erhält man, wie bekannt ist, eine grüne Solution von Chromchlorid. Da H. Rose (in seinem „*Handbuch der analytischen Chemie*") bemerkt, dass die Chromoxydsalze im Allgemeinen beim durchscheinenden Lampenlicht roth erscheinen, dagegen Schrötter in seiner Abhandlung „*Ueber die schwefelsauren Chromoxydsalze*" (*Pogg. Ann. LIII. 513*) die rothe Farbe nur den Verbindungen der blauen Modification des Chromoxyds beilegt, so wurde dieses Verhalten von mir näher untersucht und demnächst gefunden, dass alle Chromchloridlösungen, auf welche Art sie auch bereitet sein mögen, diese Erscheinung zeigen, wenn sie entweder in dickeren Schichten oder in einem höhern Grade der Concentration gegen ein durchscheinendes brennendes Licht gehalten, betrachtet werden. Verdünnt man die Auflösung oder verkürzt den Weg, auf welchem das Licht hindurchgeht, so hört dieselbe zuletzt ganz auf, roth zu erscheinen, und die Farbe wird grün, mit Ausnahme jedoch der Lösung, welche aus chromsaurem Bleioxyd, Salzsäure und Alkohol kalt bereitet wird; denn diese erscheint roth, auch in den dünnsten Schichten und in dem höchsten Grade der Verdünnung, so lange noch eine Farbe erkannt werden kann. Doch zeigen sich die auf ungleiche Art bereiteten Auflösungen in der Hinsicht etwas verschieden, dass die eine grössere Verdünnung oder Volumverminderung als die andere erleiden kann, ehe sie beim durchfallenden Lichte grün wird. Dieses dürfte wohl am besten sich zeigen lassen durch folgende Vergleichung einer Auflösung von neutralem Chromchlorid (A), welche aus Chromoxydhydrat und Salzsäure bereitet ist, einer Auflösung (B), kochend bereitet aus chromsaurem Bleioxyd, Salzsäure und Alkohol, einer ähnlichen Auflösung (C), nicht gekocht, welche aber sich bei der Bereitung von selbst erwärmte, einer Lösung (D) von basischem Chromchlorid $2 \mathrm{Cr} \mathrm{Cl}_3 + \dddot{\mathrm{Cr}}$, und einer Auf-

lösung (E) von in Wasserstoff geglühtem wasserfreiem Chromchlorid. Die Auflösung und Sättigung wurde in einem weiten Glasrohre mit ebenem Boden vorgenommen; die unten angeführten Zahlen bezeichnen in schwedischen Decimalzollen die Höhe der Lösung, wenn sie, von oben über einem brennenden Lichte betrachtet, aufhörte roth zu erscheinen und eine grüne Farbe annahm, oder genauer: das auf einem kürzern Wege durch die Auflösung gehende Licht, als auf dem unten angeführten, erscheint grün, das auf einem längern Wege hindurchgehende roth; zugleich ist in der Tabelle das specifische Gewicht der Flüssigkeiten angegeben; die Temperatur, bei welcher die Experimente angestellt wurden, war + 15°.

Sp. Gew.	A.	B.	C.	D.	E.
1,050	—	0,62	—	0,36	—
1,045	—	0,73	—	0,44	—
1,040	—	0,78	1,14	0,55	—
1,035	0,78	0,88	1,33	0,62	—
1,030	0,94	1,01	1,56	0,73	—
1,025	1,01	1,11	1,71	0,78	—
1,020	1,35	1,38	2,00	0,91	—
1,015	1,66	1,66	2,73	1,30	—
1,010	1,97	2,08	3,85	1,66	0,47
1,005	3,38	3,80	—	3,28	0,63

Diese Zahlen sind, ohne irgend eine Correction vorzunehmen, durch directe Messung gefunden und machen also durchaus keinen Anspruch auf absolute Richtigkeit; gleichwohl dürften sie ungefähr das Verhalten des genannten Farbenphänomens zeigen und die Nothwendigkeit augenscheinlich machen, bei der Angabe der Farbe der Auflösungen von Chromoxydsalzen beim durchscheinenden Lampenlichte auch auf das specifische Gewicht, so wie auf die Höhe und den Umfang der Flüssigkeit Rücksicht zu nehmen.

Wenn nun das Ungleiche in der Farbe dieser Auflösungen auf der Existenz zweier isomerischer Modificationen beruht, was aus dem Verhalten des in der Kälte aus chromsaurem Bleioxyd bereiteten Chromchlorids zu folgen scheint, so geht also eine Auflösung ausserordentlich leicht von der einen Modification in die andere über. Verdünnt man nämlich eine grüne Auflösung bis zu einem specifischen Gewicht von 1,010 oder

1,020 und setzt dieselbe eine Zeit lang einer Temperatur von c. + 60°—70° aus, so wird die Farbe derselben roth und bleibt roth, auch wenn man durch die dünnsten Schichten derselben hindurchsieht; wird aber die auf solche Art veränderte Flüssigkeit bis zu einem grössern Grade der Concentration abgedampft oder eine Zeit lang gekocht, so nimmt sie wiederum ihre grüne Farbe an. Die Farbenveränderungen können jedoch nur beim Lampenlichte erkannt werden, beim Tageslichte erscheinen alle diese Lösungen grün gefärbt.

Eine Auflösung von Chromchlorid wird durch Abdampfen bis zur Trockenheit in eine grüne firnissähnliche Masse verwandelt, welche bei stärkerer Erhitzung sich aufbläht, schwammig wird und sich röthlich färbt und zuletzt grau oder zuweilen auch grünlich wird. Die Masse zerfliesst sehr bald und wird grün und löst sich auch leicht in Wasser zu einer grünlichen Flüssigkeit auf, jedoch mit Zurücklassung eines rothen schwerlöslichen Sedimentes, wenn die Erwärmung nur gelinde war (zwischen + 120° u. 200°); wenn aber die Hitze bis zum Glühen erhöht worden ist, so ist das Residuum grau oder röthlich-grau und in Wasser unlöslich.

Eine bei gelinder Hitze bis zur Trockenheit abgedunstete Chromchloridlösung wurde durch die Analyse nahe zusammengesetzt gefunden $= \text{Cr}\,\text{Cl}_3$; eine bei + 100° in einem Strome trockner Luft eingedampfte Auflösung gab eine grüne Masse, welche 7,265 Gr. wog, woraus 12,886 Gr. geschmolzenes Chlorsilber und 2,398 Gr. geglühtes Chromoxyd erhalten wurden, die mithin zusammengesetzt war $= \text{Cr}\,\text{Cl}_3 + 9\,\dot{\text{H}}$.

Die Auflösung, bei einer Temperatur von + 120° bis zur Trockenheit abgedampft, lieferte eine röthliche aufgeblähte Masse, welche bei der Behandlung mit Wasser ein rothes Residuum hinterliess, welches jedoch in der Wärme auch schnell sich auflöste. Die Analyse dieser Masse gab deren Zusammensetzung $= 4\,\text{Cr}\,\text{Cl}_3 + \dddot{\text{Cr}} + 24\,\dot{\text{H}}$; jedoch ist diess wahrscheinlich keine chemische Verbindung, sondern eine Mischung von neutralem Chlorid mit dem basischen Chlorid $2\,\text{Cr}\,\text{Cl}_3 + \dddot{\text{Cr}}$, welches letztere unten näher wird besprochen werden.

Wurde nun die trockne Masse bis 150° erhitzt, so blähte sie sich noch mehr auf, fiel aber beim Umrühren zu einem

röthlich-grauen Pulver zusammen, welches auch zerfliesslich war und in 2 Analysen folgende Resultate gab:

	I.	II.	At.	Berechnet.
Chromchlorid	81,106	81,122	2	80,192
Chromoxyd	18,894	18,878	1	19,808
	100,000	100,000		100,000.

Bei der Auflösung blieb eine grössere Menge des rothen Rückstandes lange ungelöst.

Um dieses noch näher zu untersuchen, wurde eine grössere Menge dieser Masse bereitet durch Erhitzen des eingetrockneten Chlorids bei 150° unter beständigem Umrühren; wurde nun das graulich-rothe Pulver mit Wasser übergossen, so blieb jene nahe rosenrothe Substanz zurück; diese, mehrere Male mit Wasser abgewaschen, löste sich dann mit Hülfe der Wärme vollständig auf. Diese Auflösung gab 0,375 Gr. Chlorsilber und 0,102 Gr. Chromoxyd und bestand also aus:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Chromchlorid	81,516	2	80,192
Chromoxyd	18,484	1	19,808
	100,000		100,000,

also war es das basische Chromchlorid $2\,\text{Cr}\,\text{Cl}_3 + \ddot{\text{Cr}}$.

Eine neue Portion wurde über Schwefelsäure getrocknet und dadurch in eine dunkelrothe Masse verwandelt, von welcher 0,364 Gr. 0,646 Gr. Chlorsilber und 0,179 Gr. Chromoxyd gaben, oder:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Chromchlorid	66,758	2	66,838
Chromoxyd	15,934	1	16,510
Wasser	17,308	9	16,652
	100,000		100,000.

Dieses basische Chlorid, welches dem von Schrötter gefundenen löslichen basischen schwefelsauren Chromoxyde $\ddot{\text{Cr}}\,\dddot{\text{S}}_2$ entspricht, konnte nicht auf nassem Wege durch Kochen der Chlorwasserstoffsäure mit Chromoxydhydrat im Ueberschusse hervorgebracht werden, denn auf diese Art erhält man nur neutrales Chromchlorid in der Auflösung.

Wird das bei + 150° erhaltene graurothe Pulver noch stärker erhitzt, so bläht es sich nicht mehr auf, sondern nimmt

nur mehr und mehr eine dunklere Farbe an. Bis nahe zum Glühen erhitzt, löst es sich nur noch theilweise in Wasser. Das Ungelöste, wovon ein Theil im Anfange oben auf der Flüssigkeit schwimmt, verhält sich hinsichtlich der Farbe fast vollkommen wie das wasserfreie neutrale schwefelsaure Chromoxyd, d. h. es ist beim Tageslichte grauroth, beim Lampenlichte grün. Durch länger fortgesetztes Glühen wird die Masse ganz und gar in grünes Oxyd verwandelt. Zwei Analysen, so angestellt, dass das gut ausgewaschene und stark getrocknete Pulver lange geglüht wurde, gaben folgende Resultate: Von 0,819 Gr. wurden erhalten 0,608 Gr. Oxyd, von 1,010 Gr. 0,771 Gr. Oxyd, oder in Procenten:

	I.	II.	At.	Berechnet.
Chromchlorid	50,549	49,505	1	50,301
Chromoxyd	49,451	50,495	2	49,699
	100,000	100,000		100,000,

was also auf ein anderes basisches Chlorid hindeutet $= \text{Cr}\,\text{Cl}_3 + 2\dddot{\text{Cr}}$.

Auf nassem Wege konnte durch unvollständige Fällung der Chloridlösung vermittelst Ammoniaks keine einigermaassen feste basische Chloridverbindung erhalten werden.

Wenn rothes sublimirtes wasserfreies Chromchlorid in einer Glasröhre, wo hindurch man trocknes Wasserstoffgas leitet, erhitzt wird, im Anfange gelinde und nachher allmählig so stark, als das Glas es verträgt, so verwandelt sich die rothe Farbe des Präparates in eine weisse, und Chlorwasserstoffgas geht fort. Da diess deutlich eine Reduction anzeigt, so wurden mehrere Versuche mit gewogenen Quantitäten gemacht, welche folgendermaassen ausfielen:

		Gefunden:		In Procenten:	
		Rückstand.	Verlust.	Rückstand.	Verlust.
Versuch	I.	1,027 Gr.	0,330 Gr.	75,682	24,318
-	II.	0,625 -	0,203 -	75,483	24,517
-	III.	0,440 -	0,149 -	74,703	25,297
-	IV.	0,939 -	0,309 -	75,240	24,760
-	V.	0,643 -	0,212 -	75,205	24,795
	Medium	. . . .		75,263	24,737.

Ungeachtet der Uebereinstimmung in den Resultaten dieser Versuche, weichen dieselben doch bedeutend ab von denen, welche die Reduction des Chlorids zu $CrCl_2$ ergeben sollte; aus dieser Formel nämlich folgen diese Verhältnisse: Rückstand 78,212 und Verlust 21,788. Die Ursache dieser Abweichung wurde gesucht theils in der Gegenwart von hygroskopischem Wasser, theils in der Einmischung von höheren Chlorverbindungen; jedoch ergab sich aus der Untersuchung, dass jene erwähnte Abweichung in den Resultaten keiner Verunreinigung dieser Art zugeschrieben werden konnte.

Der in der Röhre übrig gebliebene Rückstand war zusammenhängend oder in Klumpen, wenn das Chlorid in der Form kleiner Stücke angewandt wurde. In der Luft zog er schnell Wasser an, zerfloss und wurde grün. Mit Wasser angefeuchtet, zeigte sich der Geruch des gewöhnlichen Wasserstoffgases, und die Substanz erhitzte sich und löste sich in Wasser auf, mit Hinterlassung eines grünen Pulvers, welches ungefähr 7,5 p. C. ausmachte; dieses, mit kaustischem Ammoniak übergossen, nahm eine tief-blaue Farbe an, und die Flüssigkeit wurde schön roth. Der Theil, welcher sich in Wasser auflöste, gab in 2 Analysen:

	I.	II.	At.	Berechnet.
Chlor	56,691	55,972	2	55,716
Chrom	43,309	44,028	1	44,284
	100,000	100,000		100,000,

was der Formel $CrCl$ entspricht, oder daraus gebildet, dem basischen Chlorid $2\,CrCl_3 + \dddot{Cr}$.

Was die Frage über die Existenz eines Chromchlorürs $CrCl$ betrifft, so kann dieselbe sicherlich hierdurch nicht als beantwortet angesehen werden, denn verschiedene Zweifel, sowohl hinsichtlich dessen Bildung wie auch hinsichtlich dessen Verhalten zum Wasser, stehen noch im Wege, ehe ein Urtheil darüber gefällt werden kann. In sofern jedoch die Anleitung zu einer nähern Untersuchung hierdurch gegeben worden ist und eine solche auch in theoretischer Hinsicht von grossem Interesse ist, so wurde auch diese Untersuchung weiter verfolgt und wird in einer besondern Abhandlung der Gegenstand einer nähern Erörterung sein.

XVII.

Ueber die Analyse von Cyan- und Schwefelverbindungen etc.

Von

V. GERDY.

(Compt. rend. 2. Janv. 1843. p. 25.)

Letztvergangenen Mai erwähnte ich beiläufig in einer Note, welche Dumas die Güte hatte, der Academie vorzulesen, dass Jodlösung auf Cyanverbindungen wie auf Schwefelverbindungen einwirke; diese Thatsache glaubte ich benutzen zu können bei der Analyse der für sich oder in Verbindung mit anderen löslichen Cyanverbindungen, und ich habe schon eine Anzahl sehr befriedigender Resultate erhalten. Ich habe dargethan, dass das Cyan in vielen löslichen Cyanverbindungen, Atom für Atom, durch Jod substituirt wird, so dass man durch die Menge der angewandten und entfärbten Jodlösung, ehe sich nicht die Einwirkung auf das Stärkemehl zeigt, mit der grössten Leichtigkeit und in einem Augenblicke die Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Cyans und die Menge des Metalles, mit welchem es verbunden war, berechnen kann.

Ich habe auf diesem Wege das Cyankalium mit Genauigkeit analysiren können, und es würde bei den anderen akalischen Cyanverbindungen gerade so sein. Dasselbe gilt für das Cyanquecksilber, so wie für die Doppelverbindung von Cyankalium mit Cyansilber, welche 8 Atome Cyan auf 1 Atom Silber enthält, d. h. 3 Atome Cyankalium sind mit 1 Atom Cyansilber verbunden; so wie ferner für das im Kaliumeisencyanür aufgelöste Cyansilber, als auch für das Cyankupferkalium und für das in Cyankalium aufgelöste Cyangold etc. Die Analyse des Cyangoldes auf diesem Wege ist nicht so leicht auszuführen als die der vorher angegebenen Cyanverbindungen, und sie erfordert einige Vorsicht. Der Vorgang ist hier auch von ganz anderer Art; während 8 Atome Cyan nöthig sind, um 1 Atom Gold aufzulösen, nämlich 4 Atome mit Gold und 4 Atome mit Kalium verbunden, so reichen 4 Atome Jod hin, um die Zersetzung zu bewirken. Diess scheint mir daher zu kommen, dass das Cyangold nicht vom Jod angegriffen wird und sich erst

dann völlig niederschlägt, wenn das Jod das ganze Cyankalium zersetzt hat. Was das Cyaneisenkalium betrifft, so ist diess zu innig verbunden, um vom Jod angegriffen zu werden.

Eben so glaubte ich, durch dieses Verfahren die Menge des in anderen Verbindungen enthaltenen Metalles bestimmen zu können, und schon einige Versuche liessen mich glauben, dass es möglich sei, so die Menge des Silbers im neutralen salpetersauren Silberoxyd, so wie die des Quecksilbers im salpetersauren Quecksilberoxyd etc. zu bestimmen.

Uebrigens kann ich nur über diese verschiedenen Puncte Andeutungen geben. Wenn ich meine Untersuchungen werde vermehrt und eine bedeutende Anzahl Thatsachen gesammelt haben, so werde ich der Academie eine vollständigere Arbeit über diese Fragen übergeben.

Ich habe in einer vorhergehenden Mittheilung aufgestellt, dass sich die Jodlösung nicht zur Analyse von Wässern anwenden lasse, die zugleich Schwefelverbindungen und unterschwefligsaure Salze enthalten, weil Jod sich gegen unterschwefligsaure Salze nicht wie gegen Schwefelmetalle verhalte. Seitdem ist dieser Behauptung von dem angesehenen Chemiker Henry widersprochen worden, welcher behauptet, dass die schwefligsauren und unterschwefligsauren Salze sich gegen eine Jodlösung verhalten wie die Schwefelmetalle und Schwefelwasserstoffsäure. Diess gilt allerdings für die schwefligsauren Salze, von denen ich nicht gesprochen habe; aber was die unterschwefligsauren Salze betrifft, so ist diess völlig unrichtig, denn während 1 Centigramme Schwefel in einem Schwefelmetalle, wenn ich so sagen darf, fast 8 Centigrammen aufgelöstes Jod entfärbt und absorbirt, so absorbirt 1 Centigramme Schwefel in einem unterschwefligen Salze nur 2 Centigrammen oder fast 21 Milligrammen Jod, d. h. die Menge des im zweiten Falle absorbirten Jods verhält sich zu der im ersten Falle absorbirten Menge wie $2 : 7\frac{1}{2}$. Die Differenz ist, wie man sieht, sehr bedeutend und geht aus zwei Arten sehr verschiedener Einwirkung hervor. Die Menge des von einem unterschwefligsauren Salze absorbirten Jods ist fast die Hälfte von der, welche nöthig sein würde, um die Hälfte der Base zu sättigen; ich sage fast, weil ich, da ich nach den Atomgewichten rechne, zu keiner vollkommenen Uebereinstimmung gelangt bin und einige

neue Versuche über diesen Punct nothwendig sind. Was das Resultat von diesem Gemisch betrifft, so habe ich bemerkt, dass die unterschweflige Säure nicht zersetzt wird; sie scheint sich mit Jod zu verbinden oder dasselbe blos aufzulösen. Bisweilen schien es mir auch, als wenn sich ein wenig Schwefelsäure durch die Einwirkung des Jods bildete, aber ich fand nicht die Menge dieser Säure entsprechend der der Jodwasserstoffsäure, welche sich durch das absorbirte Jod würde gebildet haben. Wie dem auch sei, es geht, wie ich schon gesagt habe, aus dieser Thatsache hervor, dass das Sulfhydrometer nicht für die Analyse einer Verbindung von einem Schwefelmetalle mit einem unterschwefligsauren Salze hinreichen kann. Es ist indessen in einem ähnlichen Falle vortheilhaft, aber man muss für die Analyse noch andere Mittel anwenden.

Die schwefligsauren Salze absorbiren genau dieselbe Quantität Jod wie die Schwefelmetalle, wenn die Menge des Schwefels gleich ist, und diese Menge Jod ist genau die, welche nöthig sein würde, um das ganze schwefligsaure Salz durch Zersetzung von Wasser, dessen Wasserstoff mit Jod Jodwasserstoffsäure bildet, in schwefelsaures Salz umzuwandeln. Aber es scheint, dass ein Theil des erzeugten Sauerstoffes der Verbindung entgeht, denn stets ist die Menge der Schwefelsäure etwas geringer, als sie nach dem schwefligsauren Salze sein müsste, welches in der Lösung ist.

Uebrigens glaube ich nicht, dass es möglich wäre, sich von der gleichzeitigen Gegenwart eines Schwefelmetalles und eines schwefligsauren Salzes in einem Mineralwasser zu überzeugen, weil, wie ich durch zahlreiche Versuche bestätigt habe, eine Lösung von einer Schwefelverbindung beim Vorhandensein eines schwefligsauren Salzes schnell in ein unterschwefligsaures Salz umgewandelt wird, ohne dass das schwefligsaure Salz selbst eine ähnliche Umwandlung erleidet. So sah ich, dass 10 Centigr. Schwefel, als schwefligsaures Salz, 20 Centigr. Schwefel als Fünffach-Schwefelmetall in unterschwefligsaures Salz umwandelten.

Das Verfahren bei der Analyse, welches ich angegeben habe, kann eine ziemlich bedeutende Vereinfachung erleiden; denn, anstatt zu gleicher Zeit rothes Cyaneisenkalium und ein anderes Salz, wie das Eisenchlorid, anzuwenden, genügt es, in

das zu analysirende Mineralwasser einige Tropfen Kaliumeisencyanid zu giessen und hierauf eine Auflösung von Chlor im Ueberschusse zuzusetzen, um allen Schwefel, sei er vorher als Schwefelmetall, als schwefligsaures, unterschwefligsaures Salz, oder als Schwefelwasserstoffgas vorhanden, in Schwefelsäure umzuwandeln. Wenn die ganze Menge des Schwefels bekannt ist, so wird es sehr leicht sein, seine verschiedenen Verbindungen zu bestimmen.

XVIII.

Neue Methode, alles Arsenik aus einer vergifteten thierischen Substanz auszuziehen und sehr geringe Mengen von Arsenik-, Phosphor-, Schwefel-Wasserstoffgas oder von schwefligsaurem Gas zu bestimmen.

Von

JACQUELAIN.

(Compt. rend. 2. Janv. 1843. p. 28.)

Das Verfahren, welches ich die Ehre habe, der Academie vorzulegen, besteht, in wenigen Worten zusammengefasst, darin, dass der Aggregatzustand der animalischen Substanzen zerstört wird und sie in ein fast unlösliches Product, das so fein wie geschlämmter Sand ist, umgewandelt werden; alles Gift, so wie alle salzigen Bestandtheile, welche sie enthalten, müssen dagegen gelöst und diese Lösung der Einwirkung von Wasserstoffgas im Entwickelungsmomente unterworfen werden.

Was die Ausführung anlangt, so ist sie zugleich schnell und leicht.

Wenn man mit frischem Fleisch oder mit Eingeweiden arbeitet, so fängt man damit an, sie zu zerschneiden und in einem Marmormörser zu zerreiben. Untersucht man nicht zersetzte Eingeweide, so schneidet man sie ebenfalls in kleine Stückchen und zerreibt sie noch trocken in einem Marmormörser mit Sand, der mit Chlorwasserstoffsäure gereinigt und dann geglüht worden ist.

Diese Vorsicht wird augenscheinlich überflüssig bei Anwendung von Excrementen oder ausgebrochenen Substanzen.

Ist die Zerstörung des Aggregatzustandes beendigt, so rührt man das Ganze mit destillirtem Wasser zusammen, so dass man bei Anwendung von 100 Grammen thierischer Substanz ein halbes Litre Flüssigkeit erhält. Dieses Gemisch unterwirft man kalt der Einwirkung eines Chlorstromes, der so lange fortgesetzt wird, bis die suspendirte Flüssigkeit das Ansehen von Käsestoff erlangt hat.

Nachdem diese Flüssigkeit nun in einem Ballon gekocht worden ist, lässt man sie bis den andern Tag stehen, worauf sie auf feine Leinwand gebracht und mit destillirtem Wasser, welches durch Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist, gewaschen wird.

Die helle und farblose Flüssigkeit wird hierauf gemessen, gekocht, um das überschüssige Chlor auszutreiben, und endlich mit 80 Grammen Zink in den der Academie beschriebenen Apparat gebracht, mit welchem eine aufgelöstes Goldchlorid enthaltende Waschflasche verbunden ist. Dieser Apparat besteht aus einer Sicherheitsröhre ohne Kugel, durch welche Schwefelsäure eingegossen wird; aus einer unter einem rechten Winkel gebogenen Röhre, deren horizontales Stück mit geglühtem Asbest angefüllt wird, der mit Schwefelsäure benetzt ist; aus einer geraden, schwer schmelzbaren Röhre, die 4 Decimeter lang ist und 3 Millimeter Durchmesser hat; diese communicirt mit einem Waschapparat, der bis zur Hälfte mit Goldchloridlösung angefüllt ist, die ungefähr 0,5 Gr. Gold enthält. Die gerade Röhre, die gegen die Mitte hin mit einem 1 Decim. langen Stücke Rauschgold belegt ist, muss mit einer Spirituslampe erhitzt werden. Das Arsenik setzt sich metallisch in der bis zum Rothglühen erhitzten Röhre ab; das, welches entweicht, reducirt sofort das Goldchlorid und wandelt sich in arsenige Säure um.

Es bleibt nun noch übrig, das durch das Goldchlorid gebundene Arsenik auszuscheiden und es zu erkennen, wenn das metallische Arsenik in der horizontalen Röhre nicht condensirt worden ist, und dieses Arsenik sorgfältig zu bestimmen.

Um dieses Arsenik zu erkennen, so wie um es zu wägen, schlägt man denselben Weg ein. Man muss zu diesem Zwecke das Gold aus dem Goldchlorid durch überschüssige schweflige Säure reduciren, den Ueberschuss dieses Gases durch Kochen austreiben, die Flüssigkeit abfiltriren und in einer tubulirten Re-

torte mit eingeschliffenem Stöpsel, die mit einer Vorlage versehen ist, zur Trockniss abdampfen, um eine geringe Menge Goldsalz, welche in der schwefligen Säure gelöst bleibt, zu zersetzen. Hierauf wäscht man die Retorte mit Wasser, welches durch Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist, vereinigt diese Flüssigkeit mit dem überdestillirten Product und lässt einen Strom Schwefelwasserstoffgas durchstreichen. Der Ueberschuss dieses Gases wird durch Kochen entfernt; endlich süsst man mit warmem Wasser aus und sammelt den bei 100 Grad getrockneten Niederschlag. In diesem Zustande ist das Schwefelarsenik geeignet, zu den gewöhnlichen Prüfungen angewandt zu werden, d. h. es lässt sich in Arsenik, arsenige Säure und in arseniksaures Silberoxyd umwandeln.

Will man Arsenik in den Knochen der Thiere aufsuchen, so müssen sie, wenn sie gross sind, geraspelt werden, wie es mit dem Hirschhorn geschieht; diese Späne werden in ein Tuch gebracht, ein Säckchen daraus gebildet und in Wasser aufgehängt, welches mit Chlorwasserstoffsäure schwach angesäuert ist, um alle mineralischen Salze, welche sie enthalten, aufzulösen und um so wenig wie möglich die Substanz anzugreifen.

Die erhaltene Flüssigkeit wird hierauf im Apparate untersucht, wie oben angegeben wurde, nur dass reine Chlorwasserstoffsäure und nicht Schwefelsäure zur Entwickelung des Wasserstoffes angewandt wird. Ohne diese Maassregel würde ein reichlicher Niederschlag von schwefelsaurem Kalk entstehen, und die Schwefelsäure könnte nicht mehr auf das Zink einwirken.

Endlich wird der in dem Tuche gebliebene gelatinöse Rückstand zerrieben, dann mit Wasser angerührt und der bei der Muskelfaser angegebenen Behandlung, nämlich der Einwirkung des Chlors, unterworfen.

Hier folgt die Tabelle der Versuche, welche mit Fleisch von einem Ochsen und einem Schafe und den Knochen dieser Thiere angestellt worden sind.

Dauer eines jeden Versuches: 36 Stunden.

Quantität des angewandten Metalles.	Volumen des erzeugten Gases.	Angewandte Reagentien.	Bemerkungen.
80 Gr. Zink.	26,4 Liter Wasserstoffgas.	Goldchlorid in zwei Waschflaschen.	125 Gr. Leber, 125 Gr. Herz, 125 Gr. Muskelfleisch. Sehr leichte Reduction in der ersten Kugel, aber kein metallisches Arsenik in der mit Rauschgold belegten Röhre. Weder Säure noch Arsenik im Goldchlorid.
80 Gr. Zink.	26,4 L. Wasserstoffgas.	desgl.	Aus 500 Gr. Knochen vom Ochsen eine Spur Gold; weder Arsenik in der belegten Röhre, noch im Goldchlorid.
80 Gr. Zink.	26,4 L. Wasserstoffgas.	desgl.	Mit der Knorpel-Substanz der vorhergehenden Knochen; dieselbe Reaction.
80 Gr. Zink.	26,4 L. Wasserstoffgas.	desgl.	Mit 125 Gr. Muskelfleisch vom Schafe; dieselben Rsultate.
80 Gr. Zink.	26,4 L. Wasserstoffgas.	desgl.	Mit 100 Gr. Knochen vom Schafe; dasselbe Resultat.
80 Gr. Zink.	26,4 L. Wasserstoffgas.	desgl.	Mit der Gallerte der vorhergehenden Knochen; dasselbe Resultat.
80 Gr. Zink.	26,4 L. Wasserstoffgas.	desgl.	Mit 100 Gr. Ochsenfleisch und 6 Tropfen einer Lösung von arseniger Säure, die $\frac{1}{10}$ Milligr. auf 1 Cubikcentim. enthielt. Sehr deutliche Reduction in der ersten Kugel, arsenige Säure im Goldchlorid, kein Arsenik in der belegten Röhre.

Die vorher bewiesene Empfindlichkeit des Goldchlorids für den Schwefelwasserstoff vorausgesetzt, ergiebt sich:

1) dass kein Arsenik in den salzigen Lösungen der Knochen des Rindes und des Schafes enthalten war;

2) dass die geringe Menge thierischer Substanz, welche diese Lösungen immer enthalten, auf keine Weise verhindert, dass sich kleine Mengen von Arsenikwasserstoffgas erzeugen.

Ich will nicht die lange Reihe von Versuchen anführen, welche angestellt wurden, um das Antimonwasserstoffgas in Goldchlorid aufzufangen; die Versuche, auf dieselbe Weise angestellt wie beim Arsenikwasserstoffgas, gaben eben so genaue Resultate.

Dasselbe gilt vom Phosphorwasserstoffgas, denn feuchtes Wasserstoffgas, welches durch eine kleine Röhre ging, die ein Centigr. pulverförmiges Phosphorbaryum enthielt, gab allen Phosphorwasserstoff in der ersten Biegung der Waschröhre ab. Aber daraus, dass das Antimonwasserstoffgas durch das Goldchlorid eben so wie das Arsenikwasserstoffgas condensirt werden kann, darf man nicht schliessen, dass die Methode zur Entdeckung des Arseniks in organischen Substanzen auch für das Antimon anwendbar sei; diess ist keinesweges der Fall; alle Antimonverbindungen, welche so aufgelöst sind, dass sie sich mit Wasser nicht trüben, geben nur einen Theil des Antimons als Antimonwasserstoffgas ab, ein anderer wird gefällt. Man darf daher niemals das Antimon einer Verbindung durch Zink und verdünnte Schwefelsäure bestimmen und eben so wenig den Wasserstoffapparat anwenden, um das Antimon aus einer damit vergifteten Substanz auszuziehen.

XIX.

Ueber die Uringährung.

Von

JAQUEMART.

(Annales de chim. et de phys. Févr. 1843. p. 149.)

Der Urin, der von einem gesunden Menschen gelassen und in ganz reinen Gefässen gesammelt worden ist, verändert sich

langsam, selbst bei einer Temperatur von 32° C. und bei Gewitterluft. Einige Stunden nach dem Aufsammeln trübt er sich etwas und setzt eine sehr flockige leichte Substanz ab, worauf er wieder hell wird. Erst nach neun oder zehn Tagen fängt er an, mit Säuren aufzubrausen und Kohlensäure zu entwickeln. Den vierzehnten Tag giebt er das Neunfache seines Volumens Kohlensäure, was nur 75 bis 80 p. C. vom Ganzen, das man erhalten müsste, sind.

Zu Urin, der von demselben Menschen und zu derselben Zeit erhalten worden war, wurde 1 p. C. Bierhefe gesetzt. Schon den fünften oder sechsten Tag gab dieser Urin bei Behandlung mit Säuren das 6,7fache seines Volumens Kohlensäure. Am siebenten Tage gab er das 12,6fache seines Volumens Gas.

Ein anderer Theil wurde mit 4 p. C. Bierhefe versetzt; schon am fünften Tage erzeugten Säuren eine Kohlensäureentwickelung, welche das 10,4fache des Volumens Urin betrug. Den siebenten Tag erhielt man 12,6 Volumina Kohlensäuregas.

Aus Urin, zu welchem man 2,5 p. C. Tischlerleim gesetzt hatte, erhielt man schon am zweiten Tage 6,66 Volumina Kohlensäure und 10 Volumina am dritten Tage.

Zu frischem Urin wurden einige Tropfen einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak gesetzt; dieses Gemenge gab, unmittelbar darauf geprüft, 2 Volumina Kohlensäure; diese Säure rührte vom zugesetzten kohlensauren Salze her. Den vierten Tag gab der Urin 8,3 Volumina Gas; rechnet man hiervon die 2 Volumina ab, welche aus dem kohlensauren Ammoniak kamen, so bleiben 6,3 Volumina durch den Urin erzeugte Kohlensäure. Den fünften Tag war die Zersetzung vollständig. Ein anderer Theil dieses frischen Urins, welcher mit 8 p. C. fast vollständig zersetzten Urins gemengt war, gab am zweiten Tage 6 Volumina Gas; den dritten Tag war er vollkommen zersetzt.

Man hat bemerkt, dass die Gefässe, welche bestimmt sind, an öffentlichen Oertern den Urin aufzubewahren, stets einen starken Geruch nach Ammoniak verbreiten; eins dieser Gefässe wurde ausgeleert und oberflächlich abgespült, so dass die an den Wänden haftenden Verunreinigungen nicht losgerissen wurden. Der Urin, welcher hierauf zwanzig Minuten in dem Gefäss gestanden hatte, wurde gesammelt, mehrmals filtrirt und mit frischem Urin vermischt. Am ersten Tage trübte sich das

Gemisch stark; nach 24 Stunden gab es das 6fache seines Volumens Kohlensäure und am zweiten Tage darauf hatte es sich vollständig zersetzt.

Urin aus dem Gefässe selbst und ohne Zumischung, der sofort filtrirt wurde, war binnen 24 Stunden vollständig zersetzt.

Der weisse Niederschlag, der sich in den Gefässen, in welchen gewöhnlich der Urin aufbewahrt wird, bildet und der sich während der Gährung absetzt, scheint das kräftigste aller Zersetzungsmittel zu sein, wie der vorhergehende Versuch vermuthen liess. Dieser weisse Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und zwischen Filtrirpapier getrocknet; 2 Gr. dieses Niederschlages, der teigartig war, wurden mit 100 Gr. frischem Urin gemengt; nach 7 Stunden gab der Urin 3,5 Vol. Kohlensäure, und nach 24 Stunden war die Gährung vollständig beendigt.

Um den Grad der Zersetzung des Urins zu erfahren und um die Menge Kohlensäure, welche er entwickelt, zu ermitteln, verfuhr man folgendermaassen. In eine graduirte Glocke, welche mit Quecksilber gefüllt war und in eine Quecksilberwanne eintauchte, liess man 5 Theile Urin eintreten, worauf ungefähr 5 Theile mit etwas Wasser verdünnter Schwefelsäure zugesetzt wurden. Die Glocke wurde geschüttelt, um die Flüssigkeiten zu mischen. Die freigewordene Kohlensäure wurde durch die Grade an der Glocke gemessen. Um das Gas zu messen, wurde das Quecksilber der Glocke dem Niveau der Quecksilberwanne gleichgestellt. Da die flüssige Mischung des Urins mit Säure ziemlich lebhaft durch die Kohlensäure bewegt wurde, so wurde vorausgesetzt, dass die Flüssigkeit ihr gleiches Volumen Kohlensäure aufgelöst enthalte. Wenn in dieser Voraussetzung ein Irrthum waltet, so genügt es, was alle Volumina des erhaltenen Gases anlangt, das zweifache Volumen Urin abzuziehen, wie man in folgendem Beispiele sieht:

Urin		5 Theile
Säure		3 -
		8 Theile
erzeugtes Gas		27,5 Theile
	im Ganzen	35,5 Theile Gas, oder

das 7,1fache Volumen des Urins. Es werden zum Volumen

des entwickelten Gases die 8 Theile Flüssigkeit addirt, weil man annimmt, dass die Flüssigkeit ihr gleiches Volumen Gas gelöst enthalte. Wenn diese Annahme ungenau ist, so würde der Urin in diesem Beispiele nur das 5,5fache Volumen des Urins geben.

XX.

Ueber den bittern Stoff der Cardobenedicten.

Von

FRANCIS SCRIBE.

(Compt. rend. 24. Oct. 1842. p. 802.)

Das Cnicin ist von Nativelle im Laboratorio von Guérin im Jahre 1837 aus den Blättern der Cardobenedicten (*Centaurea benedicta*) dargestellt worden. Es ist ebenfalls in den Blättern der Sterndistel (*Centaurea calcitrapa*), so wie in allen bitteren Pflanzen der zahlreichen Familie der *Cynarocephalen* enthalten.

Das Cnicin ist ein neutraler Körper, der in weissen durchscheinenden, seidenglänzenden Nadeln krystallisirt; es riecht nicht, schmeckt rein bitter, ist unveränderlich an der Luft und reagirt nicht auf Pflanzenfarben; wird es erwärmt, so schmilzt es, ohne sich zu verflüchtigen; erhitzt man es jedoch bis über den Schmelzpunct, so zersetzt es sich, wird gelb, bekommt das Ansehen eines Harzes und stösst Dämpfe aus, welche sich an der Luft entzünden und mit einer sehr weissen Flamme brennen. Es hinterlässt eine schwammige, lockere Kohle, welche ohne Rückstand verbrennt.

In kaltem Wasser ist es fast unlöslich; kochendes Wasser löst es viel leichter und nimmt einen bittern, zusammenziehenden Geschmack an; setzt man das Kochen längere Zeit fort, so trübt sich die Flüssigkeit, opalisirt und scheidet beim Erkalten eine ölige dicke Flüssigkeit, wie Terpentin, aus. Es fragt sich, ob diess ein isomerer Körper ist, oder ob er durch Aufnahme einer gewissen Quantität Wasser entsteht.

Das Cnicin löst sich ausserdem fast in allen Verhältnissen in Alkohol und Holzgeist, aber in fetten Oelen und im Terpentinöl ist es unlöslich. In Aether ist es fast unlöslich.

Schwefelsäure löst es auf und färbt sich dabei stark blutroth; wird das Gemisch erhitzt, so schwärzt es sich. Die Auflösung in Schwefelsäure behält, wenn sie mit Wasser verdünnt wird, eine violette Farbe, die durch Zusatz von Ammoniak in's Gelbe übergeht.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure nimmt sogleich eine grüne Farbe an. Wird es damit erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit braun und wird trübe; ölartige Tröpfchen zeigen sich auf der Oberfläche; sie vereinigen sich und bilden beim Erkalten eine gelbe Substanz, welche die Consistenz und die Eigenschaften eines Harzes besitzt.

Es besteht aus:

	I.	II.	III.	IV.
Wasserstoff	6,9	7,1	6,89	6,92
Kohlenstoff	62,9	62,9	62,16	62,36
Sauerstoff	30,2	30,0	30,95	30,72.

Nimmt man die beiden ersten Analysen, die am besten mit einander stimmen, an, so erhält man folgende Formel:

$$C_{84}\ H_{112}\ O_{15},$$

für $C = 75$ und $H = 6,25$,

welche Formel, mit denen des Salicins und Phloridzins verglichen, das Cnicin den letzteren beiden Substanzen zu nähern scheint.

Eine gründlichere Prüfung der Umwandlungen des Cnicins wird vielleicht gestatten, diese drei Substanzen in einen innigeren Zusammenhang zu bringen, um so mehr, da es sich zu Wasser, Alkohol, Aether und zu den Oelen wie Salicin und Phloridzin verhält.

XXI.

Ueber die Verbindungen des Wassers mit Wasserstoffsäuren.

Von

BINEAU.

(*Compt. rend. 17. Oct. 1842. p. 775.*)

In allen Wasserstoffsäurehydraten, mit Ausnahme eines einzigen, entfernt sich das Verhältniss, welches zwischen Säure

und Wasser besteht, sehr weit von den gewöhnlichen Verhältnissen, so dass, wenn man diese Verbindungen mit den Salzen vergleichen und nur das Wasser die Rolle der Basis spielen lassen will, die Salze äusserst basisch sein müssten, denn auf 1 Aeq. Säure wird man 9, 10, 11, 12 und 16 Aeq. Basis darin finden.

Wir haben in der That gesehen, dass die Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure nach der Concentration durch Wärme mit 16,10 und 11 Aeq. Wasser vereinigt bleiben, dass, bei der Temperatur der Atmosphäre durch Abdampfen concentrirt, die erste 12 und die zweite 9 davon enthält, und endlich dass jodhaltige Jodwasserstoffsäure ebenfalls nach lange anhaltendem Kochen mit 9 Aeq. Wasser verbunden bleibt.

Die wasserhaltige Fluorwasserstoffsäure enthält nach dem Kochen 4 Aeq. Wasser wie die Salpetersäure.

Die Analogie, welche gewöhnlich zwischen den Chlor-, Brom- und Jodverbindungen herrscht, besteht also nur unvollständig in den Verbindungen ihrer Wasserstoffsäuren mit Wasser, und sogar die vergleichende Betrachtung der atomistischen Formeln zeigt uns die Jodverbindung die Zwischenstufe einnehmend, wo man vielmehr die Bromverbindung erwarten sollte.

Nach diesem scheint es, dass die Ursachen, welche das Bestreben, in Gasform überzugehen, vermehren, auf die Verwandtschaften der Wasserstoffsäuren zu Wasser Wirkungen ausüben, die nicht mit diesen Verwandtschaften in Verhältniss stehen, weil sich bei der Bromwasserstoffsäure, welcher die bekannten Reactionen eine Zwischenstellung anweisen, ihre Herrschaft in Bezug auf Chlor- und Jodwasserstoffsäure weniger erkennen lässt.

Die Auflösung von Brom und Jod in ihren wässrigen Wasserstoffsäuren ist bestimmten Verhältnissen unterworfen, wenigstens gewissen Grenzen; aber diese Verhältnisse sind für diese zwei Körper verschieden. So nimmt die Bromwasserstoffsäure beim Vorhandensein einer grossen Menge Wasser dreimal so viel Brom auf, als sie selbst enthält, während die Jodwasserstoffsäure nur eine Quantität Jod auflöst, die der gleich ist, welche sie enthält. Ferner, während durch Kochen oder Aussetzen an die Luft die bromhaltige Bromwasserstoffsäure

stets das überschüssige Brom leicht abscheidet, lässt sich im Gegentheile die jodhaltige Jodwasserstoffsäure, wenn sie nicht zu sehr mit Wasser verdünnt ist, durch Kochen concentriren, bis sie 4 Aeq. dieses Elementes auf 1 Aeq. Wasserstoffsäure enthält.

Die Eigenschaft, welche die Wasserstoffsäuren des Chlors und Broms haben, sich durch Abdampfen in der Kälte mehr zu concentriren als durch Kochen bei erhöhter Temperatur, findet leicht ihre Erklärung in dem Bestreben, sich zu verflüchtigen, welches durch die erhöhte Temperatur vermehrt wird. Nichtsdestoweniger scheint diess mir eine sehr merkwürdige Eigenthümlichkeit zu sein. Anfangs hatte man bis jetzt keine ähnlichen Beispiele; hiernach zeigt die Zersetzung, welche die Chlor- und Bromwasserstoffsäure durch Kochen erleiden, sehr wenig Beständigkeit in ihnen an, und es ist fast nicht zu bezweifeln, dass während ihrer Destillation eine momentane Zersetzung zwischen Säure und Wasser, aber nach der Condensation unmittelbare Wiederverbindung stattfindet. Während des Kochens kann der erzeugte Dampf nichts als ein einfaches Gemenge von Wasserdampf und von Säuregas sein. Die Dichtigkeiten der Dämpfe, gefunden aus den fraglichen Verbindungen, stimmen vollständig mit dieser Ansicht, welche allem Anscheine nach sich auch auf das Jodwasserstoffsäurehydrat anwenden lassen muss; im Gegentheile müsste man Dampfvolumina annehmen, welche dargestellt werden durch

$$Cl^{1/18}\,H^{1/18},\ H^{8/9}\,O^{4/9};\ Br^{1/12}\,H^{1/12},\ H^{5/6}\,O^{5/12};\ J^{1/13}\,H^{1/13},\ H^{11/13}\,O^{11/26};$$

Formeln, welche zu complicirt sind, um wahrscheinlich zu sein.

XXII.

Ueber die Bereitung des Grünspans, namentlich des neutralen essigsauren Kupferoxyds.

Von

L. E. JONAS, Apotheker in Eilenburg.

Es ist bekannt, dass die Techniker drei Sorten Grünspan der Farbe nach unterscheiden, welche aus der verschiedenen

basischen Beschaffenheit und dem Säuregehalte des Salzes hervorgehen:

a) blauen gemeinen Grünspan, halbessigsaures Kupferoxyd;

b) grünen gemeinen Grünspan, ein Gemenge von zweidrittel- und drittelessigsaurem Kupferoxyd, und

c) krystallisirten destillirten Grünspan in Trauben, neutrales essigsaures Kupferoxyd (Berzelius).

Alle diese Kupfersalze kommen grösstentheils durch den Handel zu uns aus Frankreich, und ihre Bereitungsarten sind in jedem guten Lehrbuche der Chemie angegeben.

Um diese Kupfersalze anderweitig darzustellen, veröffentliche ich folgende kleine praktische Versuche.

Dreibasisches Kupferchlorür (Braunschweiger Grün im frisch gefällten Zustande) wird mit Ammoniakflüssigkeit bis zur Auflösung versetzt, hierauf Essigsprit oder concentrirter Essig im Ueberschusse zugethan. Ist ersterer angewandt, so wird die Flüssigkeit zur Hälfte verdunstet, unter Anwendung des letztern erfolgt augenblickliche Grünspanbildung, wenn das Ganze bis zur Temperatur des Kochens erhitzt wird. Mittelst Seihetuch oder Filter ist die Sonderung zu bewerkstelligen.

Um die zweite Sorte auf ähnlichem Wege zu bereiten, bedarf es des neutralen Salzes.

Eine interessante Erscheinung bietet sich dar, nimmt man eine beliebige Menge pulverisirten schwefelsauren oder salpeter-salzsauren Kupferoxyds, löst selbiges in starkem Salmiakgeiste unter Temperaturunterstützung bis zur völligen Neutralisation und setzt dieser Flüssigkeit das Doppelte an Gewicht des Salzes concentrirten Essig, also im Ueberschusse, zu und bringt es zum Kochen; so entstehen unter *eigener Temperaturerhöhung* während des Erhitzens sofort auf der Oberfläche feine grüne zusammenhängende Krystalle von neutralem essigsaurem Kupferoxyd, die durch Umrühren präcipitiren und so der Neubildung solcher Krystallgruppen Raum geben. Der Hergang dieser Salzbildung geht so schnell von Statten, dass die Flüssigkeit binnen kurzer Zeit in zwei Theile getheilt wird, wovon der obere, durchsichtig und klar, eine grünliche Farbe behält, der untere nichts als schöne, seidenartig glänzende Krystalle

sind. Sie werden auf einem Seihetuche oder Filter gesammelt und getrocknet.

So erhält man aus 2 Pfd. Kupfervitriol genau 1½ Pfd. Grünspankrystalle, welche in der Technik völlig den französischen in Krystallen ersetzen. Sie unterscheiden sich durch eine hellere grüne Farbe und leichtere Auflöslichkeit in Wasser.

Aus dem sich selbst überlassenen Rückstande schiessen dagegen Krystalle dieses Salzes an, oder wenn jene mehr verdünnte Kupfersalzlauge sich selbst überlassen bleibt, die mit den französischen ganz identisch sind.

Der Rückstand, welcher mittelst Braunschweiger Grüns verbleibt, wird zur Darstellung des letztern auf bekannte Art wie Salmiak benutzt, wogegen der von obigem Salze, abgedunstet (durch Destillation der überschüssige Essig wiedergewonnen), ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kupferoxyd mit schwefelsaurem Ammoniak liefert, das, dem Aeussern des Kupfervitriols sehr ähnlich, theils für sich technisch anwendbar, theils zur Darstellung von Salmiakgeist zu benutzen ist, oder von Neuem mit Salmiakgeist und concentrirtem Essig zur Grünspanbildung benutzt wird. Es geht somit in dieser Fabrication an Material nichts verloren, in Folge dessen es meine Absicht war, mir hierauf ein Patent zu lösen; allein bei strengster Berechnung stellte sich dennoch ein höherer Preis heraus, als der des durch den Handel bezogenen ist.

Die Theorie, welche dieser so schnellen Bildung des neutralen essigsauren Kupferoxyds zum Grunde liegt, ist leicht zu finden in der Bildung von schwefelsaurem, salpeter-salzsaurem Kupferoxyd-Ammoniak (Drittel-schwefel-salpetersaurem Kupferoxyd-Ammoniak), das durch die Essigsäure im Ueberschusse zersetzt wird.

Allem Vermuthen nach spielen selbst bei der Bildung des Grünspans in den Fabriken, wo mit Weintrestern und Weinstein gearbeitet wird, die stickstoffhaltigen, Ammoniak liefernden, durch Gährung entstandenen sauren Flüssigkeiten eine Hauptrolle, indem sich jenes Salz so leicht aus Kupfer-Ammoniak darstellen lässt.

Das nach obiger Art dargestellte neutrale essigsaure Kupferoxyd ist zu pharmaceutischen Zwecken, als zur Bereitung des *Oxymel Aeruginis*, Grünspantinte, Kupferoxydbildung mittelst Zucker, als Reagens u. s. w., sehr vortheilhaft zu verwenden,

indem man es in der kleinsten Menge mittelst einer Abrauchschale jeden Augenblick darstellen kann, zugleich belehrend für Anfänger.

XXIII.

Zusammensetzung des Topases und Pyknits.

(Aus einem Schreiben des Prof. Forchhammer an Marchand, Copenhagen den 1. Mai 1843.)

— Bei einer Untersuchung über die Zusammensetzung des Pyknits und Topases glaube ich zu sicheren Resultaten gekommen zu sein. Das Verhältniss der Aequivalente von Aluminium, Silicium und Fluor ist beim Topas 7:5:6; das Resultat der Analyse ist:

	Ber.	Mittel aus d. Analysen.
Thonerde	54,92	55,14
Kieselerde	35,27	35,52
Fluor	17,14	17,21.

Beim Pyknit ist das obige Verhältniss 6:5:6.

	Ber.	Analyse.
Thonerde	51,09	51,25
Kieselerde	38,27	39,04
Fluor	18,59	18,48.

XXIV.

Ueber die Lagerstätte der Diamanten.

(Aus einem Schreiben von H. Girard an Marchand.)

Die Diamanten, welche Hr. v. Lomonocheff aus Brasilien nach Europa gebracht hat, stammen aus zwei verschiedenen Localitäten, aus der *Serra de Grammagoa*, 11 Meilen nördlich von *Tejuco*, und aus der nächsten Umgebung dieser Stadt, die ersteren von ihrer ursprünglichen Lagerstätte, die anderen aus Gegenden, in die sie erst nach der Zerstörung ihres

eigentlichen Muttergesteines gelangt waren. Darum sind die Stücke aus der *Serra de Grammagoa* die bei weitem interessanteren. Das Gestein derselben ist ein sehr quarzreicher Glimmerschiefer, theils sehr fest, theils so leicht zerreiblich, dass man ihn mit den Fingern zerdrücken kann; in diesem liegen zwischen den Quarzkörnern, die man noch deutlich erkennen kann, die Krystalle von Diamant bei dem festern Stücke so deutlich und tief eingewachsen, dass an eine künstliche Befestigung gar nicht zu denken ist. Die Krystalle, in dem einen Stücke zwei, in dem andern einer, sind theils völlig wasserklar, theils etwas trüb und graulich, aber durch Form und lebhaftesten Glanz unverkennbare Diamanten; sie haben zwischen 1 und $1\frac{1}{2}$ Linien Durchmesser und die Gestalt flacher Granatoëder. Das Gestein, in dem sie einsitzen, gehört dem grossen Glimmerschieferzuge an, welcher der südöstlichen Küste von Brasilien auf fast 200 geogr. Meilen parallel läuft und vielleicht im Norden und Westen durch das grosse Thal des *Rio S. Francisco* begrenzt wird. Die anderen Exemplare aus der Gegend von *Tejuco* zeigen ein grobes Conglomerat aus Quarz und Kieselschieferbrocken (die Stücken waren nur klein, vielleicht fände man in grösseren auch Bruchstücke von Gneis und Glimmerschiefer), verkittet durch eine grosse Menge von ochrigem Brauneisenstein. Zwischen diesen grösseren Körnern sitzen die Diamanten eingeklebt, aber das Ganze bildet nicht eine zusammenhängende Masse, sondern es sind löcherige, leicht zu zertrümmernde Concretionen, wie sie sich oft in eisenhaltigem Sande bilden. Die Diamanten in den vorliegenden Stücken waren grösser als die vorerwähnten, zwei und drei Linien im Durchmesser, einer völlig klar, blassgelb, der andere etwas grau und nur durchscheinend. Das ganze Vorkommen erklärt sich leicht als aus dem umgebenden Gebirge stammend, wo sowohl Quarz als auch der Eisenstein aus dem zerstörten Glimmerschiefer herrühren, der in diesen Gegenden oft sehr viel Eisenglanz führt, so dass er auch von einer ausgezeichneten Localität der Art den Namen Itacolumit erhalten hat.

XXV.

Untersuchungen über das Oel der Gaultheria procumbens.

Von

A. CAHOURS.

(Compt. rend. T. XVI.)

Seit einigen Jahren haben sich über verschiedene theoretische Puncte der organischen Chemie Discussionen erhoben, denen das chemische Publicum nicht immer das Interesse zu Theil werden liess, welches diejenigen, die sie angeregt hatten, ihnen beilegten; Alle jedoch stimmen darin überein, die künstliche Bildung gewisser natürlicher Producte durch im Laboratorio veranstaltete Processe als eine für die Wissenschaft glückliche und einflussreiche Erfindung zu betrachten. In einem solchen Falle befinde ich mich auch eben jetzt, indem ich die ersten Resultate meiner Untersuchungen über ein Oel mittheile, welches in dem Parfümeriehandel unter dem Namen des Oels des *Wintergreen* vorkommt und welches von einer Pflanze aus der Familie der *Ericeen*, der *Gaultheria procumbens*, erzeugt wird.

Das Oel dieser Pflanze ist schwerer als Wasser, schwer löslich in dieser Flüssigkeit und beinahe völlig aus einer Substanz bestehend, welche genau bei der Temperatur von 224° kocht, ohne eine Zersetzung zu erleiden.

Ich habe drei Analysen dieser Substanz gemacht, welche mir folgende Resultate gaben:

I. 0,575 Gr. des Oels gaben 0,283 Gr. Wasser und 1,332 Kohlensäure;

II. 0,590 Gr. Oel gaben 0,291 Gr. Wasser und 1,365 Kohlensäure;

III. 0,641 Gr. Oel gaben 0,311 Gr. Wasser und 1,484 Kohlensäure;

woraus man, um die Zusammensetzung in Procenten auszudrükken, erhält:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	63,17	63,08	63,13
Wasserstoff	5,46	5,47	5,38
Sauerstoff	31,37	31,45	31,49
	100,00	100,00	100,00.

Die Formel, welche am besten die Zusammensetzung dieser Substanz angiebt, ist folgende:

$$\begin{array}{lrr} C_{16} = & 1200,00 & 63,15 \\ H_{16} = & 100,00 & 5,26 \\ O_{6} = & 600,00 & 31,59 \\ \hline & 1900,00 & 100,00. \end{array}$$

Diese Formel kann man auch als salicylsaures Methyloxyd schreiben und das Oel auch als solches betrachten; denn man hat dann:

$$C_{16}H_{16}O_{6} = C_{14}H_{10}O_{5} + C_{2}H_{6}O.$$

Ich habe deshalb diese beiden Stoffe mit einander verglichen, um die Richtigkeit meiner Annahme zu prüfen. Ich habe mir das salicylsaure Methyloxyd bereitet und mich von seiner vollkommenen Identität mit dem natürlichen Oele der *Gaultheria* überzeugt. Ferner, indem ich das Oel mit einer Auflösung von Kali zu 45 Grad behandelte und das Ganze bei einer möglichst gelinden Hitze der Destillation unterwarf, erhielt ich in der Vorlage eine Flüssigkeit, welche, nachdem sie mehrere Male mit Kalk behandelt worden war, flüchtiger als Wasser war und mit einer bläulichen Flamme brannte. Der Rückstand in der Retorte gab, mit Wasser versetzt, bei Hinzufügung einer Mineralsäure, einen reichlichen Niederschlag von Salicylsäure.

Wenn man das natürliche Oel der *Gaultheria* oder das salicylsaure Methyloxyd mit rauchender Salpetersäure behandelt, so erhöht sich die Temperatur beträchtlich; kühlt man die Masse ab, so entwickeln sich nur wenig salpetrigsaure Dämpfe, und in der Flüssigkeit bilden sich bald eine Menge von Krystallen. Diese Krystalle, mit Wasser abgespült und durch mehrmaliges Umkrystallisiren in Alkohol gereinigt, haben die Gestalt von gelblich-weissen ausserordentlich feinen Nadeln.

Ihre Zusammensetzung wurde durch die Analyse folgendermaassen gefunden:

I. 0,836 Gr. der Substanz gaben 0,264 Wasser und 1,486 Kohlensäure;

II. 0,502 gaben 24 Cb. C. Stickstoff bei 11° u. 0,763 M.

Daraus folgt für ihre Zusammensetzung in Procenten:

	I.	II.
Kohlenstoff	48,42	-
Wasserstoff	3,51	-
Stickstoff	-	7,27
Sauerstoff	-	-

Die Formel, welche am besten diesen Zahlen entspricht, ist folgende:

C_{16} =	1200,0	48,69
H_{14} =	87,5	3,54
N_2 =	177,0	7,18
O_{10} =	1000,0	40,59
	2464,5	100,00,

eine Formel, die man so schreiben kann:

$$C_{14}H_8O_5, C_2H_6O \atop N_2O_4$$

und die in dieser Zusammensetzung das anilsaure oder indigsaure Methyloxyd bildet.

Brom und Chlor hingegen scheinen auf den Theil des Oels zu wirken, welcher die Basis der Verbindung bildet. Denn die Analyse der Bromverbindung führte zu folgender Formel:

$$C_{16}H_{12}Br_4O_6,$$

welche man vielleicht betrachten kann als

$$C_{14}H_{10}O_5, C_2H_2O \atop Br_4,$$

in welcher man eine der von Malaguti gefundenen Chlorverbindung analoge Zusammensetzung finden wird.

Man sieht aus dem Vorhergehenden:

1) dass die Analyse und die Synthese übereinstimmend die Identität des Oels der *Gaultheria procumbens* und des salicylsauren Methyloxyds beweisen;

2) dass man aus diesem Oel eine mit der Salicylsäure identische Säure gewinnen kann;

3) endlich bildet sich durch die Behandlung mit rauchender Salpetersäure ein Körper, welcher zu derselben Classe gehört und in welchem man die Indigsäure findet, die man bis jetzt nur aus dem Indigo hat darstellen können und ausserdem aus der Salicylsäure durch Einwirkung der Salpetersäure auf dieselbe, welche Methode Gerhardt zuerst beschrieben hat.

Ohne für den Augenblick die Art und Weise näher zu untersuchen, wie der Methyläther entstanden ist, um als Bestandtheil in dieses Oel eingehen zu können, oder wie derselbe darin verbunden ist, will ich die Aufmerksamkeit der Chemiker nur auf einen sehr bemerkenswerthen Umstand hinlenken, nämlich dass der Holzgeist, welcher bis jetzt nur unter den durch die Hitze erzeugten Substanzen vorgekommen ist, hier sich in einer Substanz vorfindet, welche unter dem Einflusse der Vegetation gebildet ist.

Obgleich es ganz wie ein neutraler Aether zusammengesetzt ist, verhält sich das Oel der *Gaultheria* durchaus wie eine wirkliche Säure. Wenn man es nämlich mit kaustischem Kali oder Natron behandelt, so bildet es krystallisirbare Verbindungen, welche in Wasser und Alkohol löslich sind; die Hinzufügung einer Säure bewirkt die Wiederherstellung des unveränderten Oels, nur dass es sich leicht ganz in Salicylsäure umändert, welche man erhalten kann, wenn man die in Wasser aufgelöste Masse mit Chlorwasserstoffsäure versetzt. Ich habe mich übrigens überzeugt, dass diese so auffallende Eigenthümlichkeit sich auch bei einem Oele vorfindet, welches man beim Destilliren der Salicylsäure mit einer Mischung von Holzgeist und concentrirter Schwefelsäure erhält, und dass ebenfalls mit einer analogen Verbindung dasselbe der Fall ist, mit dem anissauren Methyloxyd, einem Aether, worin eben so eine Säure mit 5 At. Sauerstoff enthalten ist und auf welchen ich schon die Aufmerksamkeit der Chemiker hingeleitet habe.

Die Chlorverbindung, mit Quecksilbercyanür destillirt, giebt Quecksilberchlorür und eine weisse Verbindung, welche sich sublimirt und wahrscheinlich Cyan an der Stelle von Chlor enthält.

Jod löst sich in dem Oele auf, aber scheint keine Veränderung desselben zu bewirken.

Endlich Ammoniak verhält sich zu diesem Oele anders als Kali und Natron, und bei seiner Einwirkung scheinen sehr interessante Erscheinungen stattzufinden.

Ich beabsichtige, eine Abhandlung über alle diese Verbindungen zu veröffentlichen, welche ich seit einiger Zeit mit Aufmerksamkeit studire, um eine ausführlichere Arbeit darüber zu liefern; da ich aber vernommen habe, dass ein amerikani-

scher Chemiker sich auch mit der Untersuchung dieses Oels beschäftigt, so glaubte ich, vorläufig die Resultate meiner Untersuchung, für deren Genauigkeit ich einstehen kann, mittheilen zu müssen.

XXVI.

Ueber die neutrale phosphorsaure Baryterde.

Von

A. CHODNEW.

Dieses Salz ist schon vor langer Zeit von Berzelius untersucht und seine Zusammensetzung festgestellt worden*). Nichtsdestoweniger scheint es mir nicht unnütz zu sein, einige Bemerkungen, die ich bei der Darstellung und der Analyse dieses Salzes gemacht habe, dem gelehrten Publicum vorzulegen.

Wenn man, nach Berzelius, eine Auflösung von neutralem phosphorsaurem Natron in eine Auflösung von Chlorbaryum tropft, die aber dabei nicht vollständig ausgefällt werden darf, so bekommt man neutrale phosphorsaure Baryterde $\dot{B}a_2\dddot{\bar{P}}$; wird dagegen Chlorbaryum zu phosphorsaurem Natron hinzugesetzt, so erhält man ein basisches Salz**). Dasselbe sagt auch Mitscherlich in den *Ann. de Chimie et de Physique, T. XIX. p. 363.*

Ich habe dagegen dasselbe neutrale phosphorsaure Barytsalz auf sehr mannigfaltige Weise dargestellt. Zuerst habe ich Berzelius's Vorschrift zur Darstellung dieses Salzes befolgt; dann führte mich der umgekehrte Weg auch zu demselben Resultate; endlich war auch bei dem Ueberschusse von phosphorsaurem Natron, d. h. bei der vollständigen Ausfällung des Chlorbaryums nach der ersten Methode, das erhaltene Salz immer dieselbe neutrale phosphorsaure Baryterde.

Der Unterschied in der Zusammensetzung der auf so verschiedene Weise dargestellten Salze war nur 0,2—0,3 p. C. Die salpetersaure Baryterde, statt des Chlorbaryums gebraucht, gab dieselben Resultate.

---

*) Gilbert's Ann. der Physik, Bd. LIII. S. 398.

**) Lehrbuch der Chemie, Bd. IV. S. 243.

Das auf irgend eine der angeführten Arten dargestellte Salz ist krystallinisch und enthält ein At. Krystallwasser, das es noch bei 300° C. behält und das nur durch Glühhitze ausgetrieben wird. So hat hier die Phosphorsäure, wie in neutralem phosphorsaurem Natron, dieselbe Eigenschaft, sich mit den drei At. Basis zu verbinden, und die chemische Formel der neutralen phosphorsauren Baryterde ist also $\dot{B}a_2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\rlap{-}P} \dot{\rlap{-}H}$.

Unter dem Mikroskope ist das Salz krystallinisch und die Krystalle sind dimorph; nämlich wenn man die kalten Auflösungen von phosphorsaurem Natron und von Chlorbaryum vermischt, so bekommt man rechtwinklige Tafeln; wenn man aber die heissen Auflösungen nimmt, so ist die Form der Krystalle eine sechsseitige Tafel.

Die Zusammensetzung der beiden Species ist dieselbe. Nur das spec. Gewicht scheint verschieden zu sein: im ersten Falle ist es 3,056, im zweiten aber 3,0647 gleich.

Wenn man statt des neutralen phosphorsauren Natrons pyrophosphorsaures Natron nimmt, dann bekommt man ein Salz, das unter dem Mikroskope nicht krystallinisch ist, das aber auch merkwürdiger Weise ein At. Krystallwasser zu enthalten scheint.

XXVII.
Guajacsäure.

Die von **Thierry** (*d. J. Bd. XXIV. 333*) bezeichnete Guajacsäure wird von **F. Jahn** (*Arch. d. Pharmacie v. Wakkenroder u. Bley, März 1843*) für Benzoësäure erklärt.

XXVIII.
Quercin.

Mit diesem Namen bezeichnet **Gerber** (*Arch. d. Pharmacie, März 1843*) einen in der Eichenrinde aufgefundenen krystallinischen Stoff, zu dessen Darstellung der Verf. folgenden Weg einschlug.

Eichenrinde wird mit Wasser, dem $^1/_{100}$ Schwefelsäure zugesetzt worden ist, ausgekocht, hierauf Kalkmilch so lange zugesetzt, bis die Schwefelsäure entfernt ist, und dann so lange kohlensaures Kali hinzugefügt, als noch ein weisser Niederschlag aus kohlensaurer Kalk- und Talkerde entsteht. Nach dem Filtriren und Abrauchen bis zur Extractconsistenz wird Alkohol von 80% zugesetzt. Nachdem der Weingeist wieder abgezogen, wird die zurückbleibende Flüssigkeit bis zu einem geringen Volumen verdunstet und einige Tage ruhig hingestellt. Die dabei entstehenden gelben Krystalle werden, um sie weiss zu erhalten, nochmals umkrystallisirt.

Nach einer andern Methode wird die Eichenrinde mit Kalkmilch ausgekocht und kochend filtrirt. Nach dem Erkalten wird kohlensaure Kalilösung zugesetzt, filtrirt und abgeraucht. Der abgesetzte Kalk wird mit Alkohol von 80% digerirt und der Alkohol auf den extractartigen Rückstand gegossen. Nach dem Abziehen des Weingeistes wird etwas Knochenkohle hinzugesetzt, damit digerirt, filtrirt und zur Krystallisation abgedampft.

Das Quercin bildet kleine weisse, geruchlose, bitter schmekkende Krystalle. In Wasser ist es leicht löslich, die Lösung reagirt neutral, wässriger Weingeist löst nicht so gut als Wasser; in absolutem Alkohol und Aether ist das Quercin unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Quercin nach einiger Zeit orangegelb. Beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Farbe. Salpetersäure löst das Quercin ohne Färbung, beim Erhitzen zeigt sich eine rothgelbe Farbe. Bei anhaltender Einwirkung fallen gelbe Flocken nieder. Das Quercin geht mit Säuren keine Verbindungen ein. Kalklösung und Kalkwasser lösen das Quercin auf, werden aber nicht davon gesättigt.

XXIX.
Kurze Notizen.

Von

Prof. JUCH in Schweinfurt*).

Wohlfeiles Schweinfurter-Grün. 50 Pfd. Kupfervitriol und 10 Pfd. Kalk werden in 1½ baier. Eimer gutem Essig aufge-

*) Mittheilungen des böhm. Gewerbevereins, 1842. S. 733.

löst und zu dieser Lösung wird eine kochend heisse Lösung von 50 Pfd. weissem Arsenik möglichst schnell gegossen, einige Male umgerührt und dann zum Absetzen stehen gelassen. Die überstehende Flüssigkeit wird das nächste Mal zur Lösung des Arseniks verwandt. Die Farbe wird auf dem Filter gesammelt, getrocknet, zerrieben, gesiebt und mit etwas Salzwasser noch einmal angerieben.

Hefe (Satz) zum baierischen Braunbiere. Bei der immer grössern Verbreitung des Braunbieres nach baierischer Art möchte es nicht unwillkommen sein, zu erfahren, wie man sich die erste Hefe, den sogenannten Satz, verschafft.

Man nimmt zu diesem Zweck eine kleine Quantität sehr concentrirter Würze, versetzt diese, nachdem sie etwa zu 15—16° R. abgekühlt ist, mit so viel *Malzmehl*, dass das Ganze dickflüssig wie Honig wird, und setzt dann auf 30 Maass dieses Gemenges 1 Schoppen gute Back-Hefe und 1 Schoppen reinen Weingeist zu und stellt das Ganze in einen Gährkeller.

In ein paar Tagen ist die heftige Gährung vorbei, die Masse setzt sich und kann nun, nachdem man sie durchgerührt hat, gebraucht werden. Dieser Satz leitet aber nur die Obergährung ein, die Untergährung entsteht aus der ersten dadurch, dass man die Gährung des Bieres in sehr weiten Gefässen vor sich gehen lässt, wodurch ein grosser Theil der Hefe durch Berührung mit der Luft in Unterhefe, die sich zu Boden setzt und nur eine schwache Gährung hervorzubringen im Stande ist, verwandelt wird.

Schöne grüne Farbe ohne Arsenik. Man löst 48 Pfd. schwefelsaures Kupfer und 2 Pfd. doppelt-chromsaures Kali in der nöthigen Menge Wassers auf und setzt der klaren Lösung 2 Pfd. kohlensaures Kali (Pottasche) und 1 Pfd. Kreide zu. Der Niederschlag wird ausgepresst, getrocknet und zu Pulver zerrieben. Diese Farbe ist nicht so schön wie das Schweinfurter-Grün, aber zum Anstrich für Wohn-, Arbeits- und Schlafzimmer, wo man so gern Grün wählt, sehr angenehm, da man keine langsame Arsenikvergiftung zu befürchten hat.

Es lassen sich durch abgeänderte Verhältnisse eine Menge verschiedener Nüancen dieser Farbe hervorbringen.

XXX.

Literarische Nachweisungen.

Annalen der Physik und Chemie. Von Poggendorff. 1843. No. 2.

Chemische Untersuchung des Plakodins. Von C. F. Plattner.

Zusammensetzung des Aventuringlases. Von Wöhler.

Ueber einige Salze der Unterschwefelsäure und ihre Verbindungen mit Ammoniak. Von Rammelsberg.

Ueber die unterphosphorsauren Salze. Von H. Rose.

Neues Vorkommen des Nickels. Von Scheerer.

Archiv der Pharmacie. Von Wackenroder und Bley. 1843. Januar.

Ueber die Eisensäure. Von Wackenroder.

Ueber die Bestandtheile der sogenannten Ameiseneier. Von Jahn.

Ueber Solanin. Von Wackenroder.

Dasselbe. Februar.

Prüfung des Chlorwassers auf Salzsäure. Von Dr. C. Herzog.

Chemische Untersuchung der Salzquelle und Schwefelquelle zu Grumbach. Von Löhr.

Annalen der Chemie und Pharmacie. Von Wöhler und Liebig. 1843. März.

Beiträge zur Kenntniss des Käsestoffes. Von Fr. Rochleder.

Ueber die Salze und die Analyse der Kuhmilch. Von J. Haidlen.

Chemische Untersuchung der Rinde der Korkeiche. Von O. Doepping.

Ueber die bei der vollständigen Zersetzung des Chromalauns durch Ammoniak eintretende Metamorphose d. Chromoxyds. Von Hertwig.

Chemische Untersuchung zweier Mineralwasser der Insel Java. Von Fresenius.

Analyse des Bitterwassers von Birmenstorf im Canton Aargau. Von Bolley.

Ueber Bleiglanze und Braunbleierze. Von Lerch.

Analyse des natürlichen salpetersauren Natrons. Von Hofstetter.

Chemische Untersuchung des Ludwigsbrunnens zu Homburg vor der Höhe. Von Will und Fresenius.

Analyse einiger Bohnerze. Von Gottlieb.

Ueber eine neue Reihe von Verwandlungsproducten aus der Chinasäure.

Ueber Theïn und seine Darstellung. Von Stenhouse.

Literatur.

Chemie für Damen. Von **Philipp** Ritter v. **Holger** etc. Wien 1843. Verlag von **Kaulfuss** Witwe, **Prandel** und Comp.

Die Staatswirthschafts-Chemie als Leitfaden zum Behufe der öffentlichen Vorlesungen etc., mit Berücksichtigung des allgemeinen österreichischen Zolltarifs etc. Von Dr. **Philipp** Ritter v. **Holger**. Erstes Heft: Einleitung in die Staatswirthschafts-Chemie. Wien 1843. Verlag von **Kaulfuss** Witwe, **Prandel** und Comp.

Beweisführung, dass die Lehre der neueren Physiker vom Drucke des Wassers und der Luft falsch ist, nebst einem Versuche, die Erscheinungen an flüssigen Körpern ohne atmosphärischen Luftdruck zu erklären. Von **Friedrich** v. **Drieberg**. Zweite Auflage. (Tausend Ducaten dem, der es vermag, des Verfassers Beweise zu widerlegen.) Berlin 1843. Verlag von **Trautwein** u. Comp.

Die Entstehung der Erde. Eine Vorlesung von Dr. J. **Nöggerath**. Bonn, bei **Henry** und **Cohen**. 1843.

Die Erscheinungen der Elektricität und des Magnetismus in ihrer Verbindung mit einander. Nach den neuesten Entdeckungen etc., für Freunde der Naturwissenschaften und besonders für Aerzte ausführlich dargestellt von Dr. J. **Eydam**. Mit 2 Kupfertafeln. Weimar, bei W. **Hoffmann**. 1843.

Grundzüge eines Systems der Krystallologie oder der Naturgeschichte der unorganischen Individuen. Von **Julius Fröbel**, Dr. d. Phil. Prof. a. d. Univers. und der Industrieschule zu Zürich. Zürich und Winterthur, Druck und Verlag des Literatur-Compt. 1843.

Lehrbuch der Chemie, von J. J. **Berzelius**. Aus der schwedischen Handschrift übersetzt von Fr. **Wöhler**. Dresden u. Leipzig. Fünfte Aufl. Hft. 1–3.

Philosophie der Chemie, von C. J. B. **Karsten**. Berlin.

*Traité de Chimie appliquée aux arts, par J. **Dumas**. Avec Atlas. Tom. VI.* (Der erste Band erschien 1828.)

Handbuch der Chemie, v. **Leopold Gmelin**. 4. Aufl. 8 u. 9. Lfg.

Praktische Anleitung für den ersten Unterricht in der qualitativen chemischen Analyse der gewöhnlichsten Verbindungen. Für Anfänger bearbeitet von R. G. **Redtel**. Frankf. a. M. Verlag von H. **Zimmer**. 1843.

Neue Beiträge zur Chemie und Physik, von Dr. G. W. **Osann**. Erster Beitrag. Mit galvanokaustischen Abbildungen. Würzburg, Verlag von **Voigt** u. **Mocker**. 1843.

XXXI.

Ueber das Uran und einige seiner essigsauren Doppelsalze.

Von

Dr. J. WERTHEIM in Wien.

Obwohl in neuester Zeit mehrere Untersuchungen über das Uran und seine Salze die Kenntniss dieses Metalles und seiner Verbindungen bedeutend vermehrt haben, so dürfte es doch vielleicht nicht ohne Interesse sein, einige neu dargestellte Doppelsalze des essigsauren Uranoxyds mit anderen essigsauren Salzen und die aus der Untersuchung derselben für das Atomgewicht des Urans erhaltenen Resultate mitzutheilen.

Die von Péligot *) angestellten Versuche über das Uran, der zuerst darauf aufmerksam machte, dass der bisher als das Metall betrachtete schwarze Körper, den man durch Behandlung des Uranchlorid-Chlorkaliums mit Wasserstoffgas erhält, noch eine gewisse Menge Sauerstoff enthalte, was sich durch Behandlung desselben mit Kohlenpulver und Chlor zeigte, führten denselben bei der daraus folgenden Aenderung des Atomgewichtes des Urans zur Annahme von 750 für dasselbe, wozu der Umstand ihn vorzüglich bestimmte, dass diese Zahl ein Multiplum vom Atomgewichte des Wasserstoffes ist.

Seitdem hat Rammelsberg **), der sich von der Richtigkeit der Péligot'schen Versuche überzeugte, vorgeschlagen, das frühere Atomgewicht 2711,358 gleich 3 Atomen Uranoxydul zu betrachten und daher nach Abzug von 300 für 3 Atome Sauerstoff die Zahl $\frac{2411,358}{3} = 803,786$ als das wirkliche Atomgewicht anzunehmen, während Ebelmen aus dem oxalsauren Uranoxyd das Atomgewicht des Urans gleich 742,875 bestimmte.

Der im Laufe meiner Arbeit gefundene Ausdruck für das Atomgewicht 746,36 wurde aus den Analysen des essigsauren Uranoxyd-Natrons und des essigsauren Uranoxyds hergeleitet. Er zeigt zufällig eine Mittelzahl zwischen den beiden 750 und

---

*) *Annales de chim. et de phys. T. V. Ser. 3. p. 13.*

**) Poggendorff's Ann. Bd. LV. S. 318 u. LVI. S. 128.

742,875, was mich veranlasste, denselben als nicht unwahrscheinlich bei Berechnung der nachfolgenden Analysen zu Grunde zu legen.

Die Bereitung des essigsauren Uranoxyds wurde auf folgende Weise vorgenommen : Die als Mineral bekannte Pechblende wurde, fein gepulvert, mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, wobei die darin vorkommenden kieselsauren Verbindungen der Gangart und Schwefel ungelöst blieben. In die abfiltrirte Auflösung des Uranoxyds, worin noch Eisenoxyd, Kobaltoxyd, Manganoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd und arsenige Säure enthalten waren, wurde Schwefelwasserstoffgas geleitet, wodurch Schwefelblei, Schwefelkupfer und Schwefelarsenik gefällt wurden. Die abfiltrirte Auflösung wurde darauf zur Trockne abgedampft und die trockne Masse mit Wasser aufgelöst, wobei die Oxyde des Eisens, Kobalts und Mangans zurückblieben. Das erhaltene salpetersaure Uranoxyd wurde durch öfteres Umkrystallisiren von nicht vollständig abgeschiedenem salpetersaurem Kupferoxyd gereinigt und die reinen Krystalle so lange erhitzt, bis ein kleiner Theil des Uranoxyds sich reducirte. Die gelbrothe Masse, mit Essigsäure erwärmt, gab beim Erkalten sehr schöne Krystalle von essigsaurem Uranoxyd, das weit schwerlöslicher ist als das ausser demselben noch in der Auflösung enthaltene salpetersaure Uranoxyd.

Zur Darstellung der essigsauren Doppelsalze wurde die Auflösung des essigsauren Uranoxyds unter Digestion so lange mit den kohlensauren Salzen der entsprechenden Metalloxyde versetzt, bis sich eine Uranoxydverbindung auszuscheiden anfing, welche durch Zusatz von etwas Essigsäure wieder gelöst wurde. Beim Erkalten der warmen Auflösung erhält man die meisten dieser Doppelsalze in gut bestimmbaren Krystallen. Ein kleiner Ueberschuss der andern essigsauren Base ist bei der Krystallisation eher zweckmässig als schädlich, eben so ein Ueberschuss von Essigsäure. Ausserdem gewinnt man diese Doppelsalze leicht, wenn eine Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd so lange mit den kohlensauren Salzen der entsprechenden Metalloxyde gekocht wird, bis alles Uranoxyd gefällt ist, wobei man bei nachherigem Auflösen des Niederschlages in Essigsäure die richtigen atomistischen Verhältnisse für das darzustellende

Doppelsalz schon an sich erhält, da das Uranoxyd sich stets als eine bestimmte Verbindung mit dem Fällungsmittel ausscheidet.

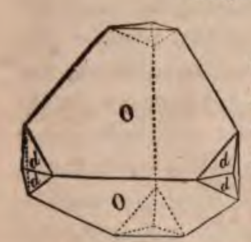
Bei der Untersuchung der Zusammensetzung dieser Doppelsalze wurde der Wassergehalt durch Erhitzen derselben bis 275° C. im Sandbade bestimmt, bei welcher Temperatur sich die Essigsäure noch nicht zersetzt. Ausserdem wurde der Rückstand der Salze bei Verjagung der Essigsäure durch Glühen bestimmt. Die Analyse dieser Doppelsalze wurde bei den meisten derselben nach der gewöhnlichen Methode mit Baryterde gemacht, indem in der Auflösung die Essigsäure an Baryt gebunden und sodann Kohlensäure durchgeleitet wurde. Aus den durch Abdampfen und Glühen des essigsauren Baryts und der andern essigsauren Base erhaltenen kohlensauren Salzen wurde die Essigsäure und die im Doppelsalze enthaltene andere Base bestimmt. Der in der Auflösung des Salzes durch Barylerde erhaltene Niederschlag von Uranoxyd-Baryt und kohlensaurem Baryt wurde in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, der Baryt durch Schwefelsäure entfernt, sodann das Uranoxyd unter Digestion mit Ammoniak gefällt und aus dem durch Glühen des Niederschlages erhaltenen grünen Körper (Uranoxyduloxyd) das Uranoxyd berechnet.

Es ist bekannt, dass, wenn eine Verbindung von Uranoxyd mit einer flüchtigen Base oder Säure, z.B. Uranoxyd-Ammoniak, salpetersaures oder essigsaures Uranoxyd, geglüht wird, stets jener grüne Körper zurückbleibt, der bisher als das Oxydul des Urans betrachtet worden war. Es zeigt sich aber beim Auflösen desselben in Schwefelsäure und Zusatz von Alkohol oder blossen Abdampfen eine Zerlegung der gelbgrünen Auflösung, indem grünes schwefelsaures Uranoxydul sich krystallinisch ausscheidet und gelbes schwefelsaures Uranoxyd gelöst bleibt. Wird jener grüne Körper, ohne Luftzutritt mit trockner Oxalsäure innig gemengt, geglüht, so erhält man das schwarze Uranoxydul, doch darf dieses nicht vor dem Erkalten aus dem geschlossenen Gefässe genommen werden, da es, so lange es noch warm ist, den verlorenen Sauerstoff mit Schnelligkeit aus der Luft wieder aufnimmt und in einigen Minuten sich wieder in den angewandten grünen Körper verwandelt. Es geht daraus hervor, dass dieser nicht eine eigene Oxydationsstufe des Urans ist, son-

dern eine Verbindung von Uranoxyd mit Uranoxydul, in seiner Zusammensetzung analog dem Magneteisenstein.

Von diesem Puncte ausgehend, lasse ich nun zuerst die Analyse des essigsauren Uranoxyd-Natrons folgen, um sogleich zu zeigen, auf welchem Wege ich zur Bestimmung des Atomgewichtes des Urans gelangt bin, wie es in diesen und den Analysen der anderen essigsauren Uranoxyddoppelsalze als Grundlage genommen wurde.

Essigsaures Uranoxyd - Natron.



Dieses schon von **Duflos** bekannt gemachte Salz krystallisirt in regulären Tetraëdern, deren Ecken durch die Flächen des Granatoëders abgestumpft sind. Es enthält kein Krystallwasser.

I. 1,217 Gr. gaben 0,725 Gr. Uranoxyduloxyd, 0,528 Gr. kohlensauren Baryt und 0,1315 Gr. kohlensaures Natron.

II. 0,936 Gr. gaben 0,554 Gr. Uranoxyduloxyd, 0,386 Gr. kohlensauren Baryt und 0,0998 Gr. kohlensaures Natron.

III. 0,904 Gr. gaben 0,535 Gr. Uranoxyduloxyd, 0,373 Gr. kohlensauren Baryt und 0,101 Gr. kohlensaures Natron.

IV. 1,139 Gr. gaben 0,677 Gr. Uranoxyduloxyd und 0,126 Gr. kohlensaures Natron.

Es wurden also erhalten:

I.	6,32 p. C. Natron,		60,68 Uranoxyd	und	32,70 p. C. Essigsäure.	
II.	6,25 - -	—	60,30	—	31,57	- - —
III.	6,52 - -	—	60,29	—	32,19	- - —
IV.	6,49 - -	—	60,49	—	—	- - —

Aus der **Péligot**'schen Untersuchung leuchtete ein, dass der procentische Gehalt an Sauerstoff im Uranoxyd bedeutend höher sein müsse, als man ihn bisher angenommen hatte. In der That auch gaben die vielen Analysen dieses Salzes, von

denen hier nur einige angeführt sind und die übereinstimmende Resultate lieferten, nach dem alten Atomgewichte berechnet, ein allen Gesetzen der chemischen Verbindungen widersprechendes Sauerstoffverhältniss in den drei Bestandtheilen des Salzes. Werden die erhaltenen Gewichte des grünen Uranoxyduloxyds auf gelbes Uranoxyd berechnet, so erhält man nach dem alten Atomgewichte 2711,36 durch die entsprechende Multiplication mit 100,58 aus:

0,725	Gr. Oxyduloxyd	0,728	Gr.	Oxyd,
0,554	- -	0,557	-	-
0,535	- -	0,538	-	-
0,677	- -	0,680	-	-

und darnach folgendes Sauerstoffverhältniss zwischen Natron, Uranoxyd und Essigsäure:

I.	1,61	:	3,13	:	15,38
II.	1,59	:	3,11	:	14,85
III.	1,65	:	3,11	:	15,15
IV.	1,64	:	3,12		—

Diess würde wie 1 : 2 : 9 sein.

Es musste also zunächst das Atomgewicht des Urans gesucht werden.

Aus den Analysen des essigsauren Uranoxyd-Natrons war gefunden, dass es zusammengesetzt sei aus 1 At. Natron, 3 At. Essigsäure und einer noch zu ermittelnden Anzahl Atome Uranoxyd. Da aber durch die Untersuchungen von Berzelius und Arfwedson erwiesen war, dass das Uranoxyd aus 2 At. Metall und 3 At. Sauerstoff besteht, so konnte aus dem essigsauren Uranoxyd-Natron selbst diejenige Zahl gefunden werden, die den darin enthaltenen Uranoxyden entspricht.

Beim Glühen des wasserfreien Salzes bleibt rein gelbes Uranoxyd-Natron zurück. Es wurde das essigsaure Uranoxyd-Natron gepulvert, bei 200° C. im Sandbade getrocknet, wo es noch keine Essigsäure verliert, und dann geglüht.

I.	1,69925 Gr.	hinterliessen	1,14725 Gr.	=	67,51508	p. C.
II.	1,7825 -	-	1,204 -	=	67,54558	- -
III.	0,5380 -	-	0,3632 -	=	67,50927	- -

Von diesen drei Versuchen die Durchschnittszahl genommen, nämlich 67,52331 p. C. Rückstand, so ergiebt sich der

procentische Werth der Essigsäure in diesem Salze gleich 32,47669.

Es verhält sich aber:
32,47669 : 1912,50 (3 At. Essigsäure *)) = 67,52331 : 3976,34, folglich ist diese Zahl, weniger 1 At. Natron, 3976,34 — 390,90 = 3585,44, der atomistische Werth der Uranoxyde in diesem Salze.

Aus der später zu erwähnenden Untersuchung des essigsauren Uranoxyds zeigte sich, dass es aus 1 At. Essigsäure und 1 At. Uranoxyd besteht, dessen Atomgewicht der Hälfte jener Zahl entspricht, mithin ist 3585,44 = 2 At. Uranoxyd. 1 At. Uranoxyd ist dann 300 + 1492,72 (= 2 × 746,36) = 1792,72; das Atomgewicht des Urans ist daher = 746,36.

In 1 At. Uranoxyd sind nach der Rechnung 16,73 p. C. Sauerstoff enthalten und darnach ist das Sauerstoffverhältniss zwischen den Bestandtheilen des essigsauren Uranoxyd-Natrons in obigen Analysen:

	Natron;		Uranoxyd;		Essigsäure;
I.	1,61	:	10,15	:	15,38
II.	1,59	:	10,08	:	14,85
III.	1,65	:	10,08	:	15,15
IV.	1,64	:	10,13		—

wie 1 : 6 : 9. Das Salz bekommt sonach die Formel

$$\dot{\text{Na}}\bar{\text{A}} + 2\,\dddot{\text{Ʉ}}\bar{\text{A}},$$

wonach seine atomistische Zusammensetzung ist:

1 At. Natron	=	390,90	=	6,63 p. C.
2 - Uranoxyd	=	3585,44	=	60,88 - -
3 - Essigsäure	=	1912,50	=	32,49 - -
		5888,84		100,00.

Die Oxydationsstufen des Urans sind folgende: es vereinigt sich

1 At. Uran mit 1 At. Sauerstoff zu Oxydul	$=\dot{\text{U}}$	=	846,36
2 - - - 3 - - - Oxyd	$=\dddot{\text{Ʉ}}$	=	1792,72
3 - - - 4 - - - Oxyduloxyd	$=\dot{\text{U}}\dddot{\text{Ʉ}}$	=	2639,08

*) Die für das Atomgewicht der Essigsäure gebrauchten Atomgewichte sind: Kohlenstoff = 75 und Wasserstoff = 6,25.

und es enthalten 100 Th. $\dot{U}$ 11,81 p. C. Sauerstoff,
100 - $\dddot{\bar{U}}$ 16,73 - - -
100 - $\dot{U}\dddot{\bar{U}}$ 15,15 - - -

Für die Berechnung der Analysen diente das Verhältniss, dass 100 Th. Uranoxyduloxyd 101,89 Th. Uranoxyd geben, wie es aus jenen Zahlen erhellt.

Aus dem Vergleiche der beiden Oxydationsstufen des Urans ergiebt sich, dass das Oxydul um 5,907 p. C. seines Gewichtes zunehmen muss, wenn das Oxyd daraus entstehen soll. Es wurde deshalb folgender Versuch gemacht, der freilich nur auf indirectem Wege zu dem gesuchten Resultate führen konnte.

5,0393 Gr. Uranoxydul, welches durch Reduction mit Wasserstoffgas gewonnen war, wurden mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, die Säure mit Ammoniak abgestumpft und das Uranoxyd mit Aetzbaryt gefällt. Durch anhaltendes Kochen wurde Ammoniak vertrieben, wobei die bei der Fällung entstandene Haut von kohlensaurem Baryt gänzlich verschwand. Die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit war farblos und hinterliess beim Abdampfen reinen farblosen salpetersauren Baryt. Der erhaltene Niederschlag, vollständig ausgewaschen geglüht, wog

6,7338 Gr. Beim Auflösen desselben in verdünnter Chlorwasserstoffsäure blieb ein Rückstand von

0,0439 Gr. Uranoxyduloxyd, das beim Glühen aus einer geringen Menge dem Uranoxyd-Baryt beigemengten Uranoxyd-Ammoniaks entstanden war. Es waren also im geglühten Niederschlage

6,6898 Gr. Uranoxyd-Baryt enthalten. Diese gaben 2,0485 Gr. schwefelsauren Baryt, worin

1,4049 Gr. Baryt enthalten sind; es waren also

5,2849 Gr. Uranoxyd im Uranoxyd-Baryt. Jene 0,0439 Gr. Uranoxyduloxyd geben nach der Rechnung

0,0447 Gr. Uranoxyd. Im Ganzen waren

5,3296 Gr. Uranoxyd aus der angewandten Menge Oxydul entstanden. Aus der Gleichung

$$5,0393 : 5,3296 = 100 : 105,760$$

zeigte sich eine Gewichtszunahme von 5,760 p. C., als aus dem Oxydul das Oxyd gebildet wurde. Bei Fällung des Uranoxyds aus der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Uranchloridlösung mit Ammoniak wurden

5,177 Gr. Uranoxyduloxyd erhalten, welche mit den
0,0439 Gr. - - , von denen oben die Rede war,
5,2209 Gr. Uranoxyduloxyd betragen. Diese geben in der Rechnung 5,3197 Gr. Oxyd und daraus nach der Gleichung

$$5,0393 : 5,3197 = 100 : 105,564$$

ebenfalls eine Gewichtszunahme von 5,564 p. C. Es zeigt sich eben so zwischen Uranoxydul und Oxydoxydul eine Gewichtszunahme von 3,938 p. C., wenn dieses aus jenem entstehen soll. Die wirklich erhaltene Menge Oxyduloxyd in obigem Experimente giebt das Verhältniss:

$$5,0393 : 5,2209 = 100 : 103,603,$$

und die aus den obigen 5,3296 Gr. Oxyd berechneten 5,2307 Gr. Oxyduloxyd würden

$$5,0393 : 5,2307 = 100 : 103,800$$

geben. Die berechneten Gewichtszunahmen des Oxyduls waren:
5,907 p. C. zur Oxydbildung und
3,938 - - zur Oxyduloxydbildung, und die im angeführten Versuche ermittelten Gewichtszunahmen waren:
5,760 p. C. und 5,564 p. C. im ersten Falle,
3,800 - - - 3,603 - - im zweiten Falle.

Dieser Versuch wurde nicht wiederholt, da der Weg der Untersuchung schon an sich kein streng scharfes Resultat erwarten lässt; doch glaubte ich ihn nicht gänzlich übersehen zu dürfen, weil er mit den von Anderen angestellten Gewichtsverlustbestimmungen durch Reductionsversuche eine ziemlich nahe Uebereinstimmung gab.

a) Essigsaures Uranoxyd.

Aus der sehr sauren Auflösung erhält man dieses Salz in gut erkennbaren Krystallen, deren Form ein schiefes rhombisches Prisma ist, im entgegengesetzten Falle aber in kaum erkennbarer Form. Beim Uebergiessen mit kochendem Wasser lässt es Uranoxydhydrat fallen, die dadurch erhaltene Auflösung giebt beim Eindampfen dasselbe Salz wieder.

Die Analysen wurden mit kaustischer Baryterde gemacht und die Essigsäure aus der erhaltenen Auflösung des essigsauren Baryts theils nach durch Glühen erhaltenem kohlensaurem, theils durch Schwefelsäure gefälltem schwefelsaurem Baryt berechnet. Das Krystallwasser wurde durch Erhitzen im Sandbade bis 275° C., wo die gelbe Farbe in's Gelbrothe übergeht, und ausserdem noch der Verlust an Essigsäure und Wasser durch Glühen bestimmt, der aber durch die Menge Sauerstoff vergrössert wird, die bei Entstehung des Oxyduloxyds vom Uranoxyd abgegeben wird.

I. 1,354 Gr. verloren im Sandbade bis 275° 0,1127 Gr. Wasser, hinterliessen beim Glühen 0,895 Gr. Uranoxyduloxyd, daher der Verlust 0,3304 Gr. Essigsäure beträgt.

II. 1,318 Gr. gaben 0,873 Gr. Uranoxyduloxyd.

III. 2,495 Gr. gaben in der Analyse mit Baryterde 1,639 Gr. Uranoxyduloxyd und 1,379 Gr. schwefelsauren Baryt.

IV. 1,427 Gr. gaben 0,942 Gr. Uranoxyduloxyd und 0,657 Gr. kohlensauren Baryt.

Es wurden erhalten:

I.	67,35 p. C. Uranoxyd,	24,40 Essigsäure,	8,32 Wasser,
II.	67,45 - - -	—	—
III.	66,93 - - -	23,93	—
IV.	67,25 - - -	23,53	—

wonach die Sauerstoffgehalte sind:

$$\left.\begin{matrix} 11{,}26 : 11{,}45 : 7{,}38 \\ 11{,}28 \quad — \\ 11{,}19 : 11{,}25 \\ 11{,}25 : 11{,}07 \end{matrix}\right\} = 3:3:2.$$

Das Salz bekommt daher die Formel:

$$\dddot{\mathrm{U}}\bar{\mathrm{A}} + 2\dot{\mathrm{H}}$$

und seine Zusammensetzung ist:

1 At.	Uranoxyd	= 1792,72	= 67,52	p. C.
1 -	Essigsäure	= 637,50	= 24,01	- -
2 -	Wasser	= 225,00	= 8,47	- -
		2655,22	100,00.	

b) Essigsaures Uranoxyd.

Lässt man eine nicht zu concentrirte Auflösung von essigsaurem Uranoxyd unter 10° C. krystallisiren, so erhält man ein anderes Salz in Quadratoctaëdern mit vorherrschender gerader Endfläche, welches ein Atom Wasser mehr enthält als das eben beschriebene essigsaure Uranoxyd. Bei 100° C. verliert es dieses Atom Wasser und bei 275° C. die anderen beiden Atome Krystallwasser.

I. 1,745 Gr. verloren im Wasserbade 0,0875 Gr. = 5,01 p. C.
und im Sandbade 0,229 Gr. = 8,01 - -

II. 1,958 Gr., bis 275° im Sandbade erhitzt, wobei das Salz röthlich-gelb wird, gaben 0,231 Gr. Wasser, hinterliessen beim Glühen 1,242 Gr. Uranoxyduloxyd, daher Essigsäure 0,462 Gr. beträgt.

III. 1,044 Gr. gaben, durch Ammoniak gefällt, 0,6585 Gr. Uranoxyduloxyd.

IV. 0,404 Gr. gaben in der Analyse mit Baryt 0,2565 Gr. Uranoxyduloxyd und 0,218 Gr. schwefelsauren Baryt.

V. 1,356 Gr. gaben beim Glühen 0,8623 Gr. Uranoxyduloxyd.

Die Rechnung zeigt in

I.	bei anhängender Feuchtigkeit		13,02 Wasser,
II.	64,61 Uranoxyd,	23,59 Essigsäure,	11,79 Wasser,
III.	64,24 -	—	—
IV.	64,67 -	23,51 -	—
V.	64,78 -	—	—

darin ist das Sauerstoffverhältniss zwischen

Uranoxyd,	Essigsäure	und Wasser:	
10,80 :	11,09 :	10,47	= 3:3:3,
10,74	—	—	
10,81 :	11,06	—	
10,83	—	—	

wonach dieses Salz die Formel erhält:

$$\dddot{\mathrm{U}}\bar{\mathrm{A}} + 3\dot{\mathrm{H}}$$

mit der berechneten Zusammensetzung:

1 At. Uranoxyd	= 1792,72	= 64,77	p.C.
1 - Essigsäure	= 637,50	= 23,03	- -
3 - Wasser	= 337,50	= 12,20	- -
	2767,72	100,00.	

Uranoxyd-Kali.

Bei der Untersuchung dieser Verbindung, sowohl der durch Fällung des Uranoxyds durch kaustisches Kali erhaltenen, als der beim Glühen des essigsauren Uranoxyd-Kali's zurückbleibenden, ergab sich für beide Fälle dieselbe Zusammensetzung. Durch Kochen lässt sich kein Kali ausziehen; durch Glühen mit Oxalsäure wird die Verbindung zersetzt und es bildet sich bei abgehaltenem Luftzutritt Uranoxydul und kohlensaures Kali.

I. 2,0205 Gr. der durch Fällung erhaltenen gaben 1,701 Gr. Uranoxyduloxyd und 0,4465 Gr. Chlorkalium.

II. 0,9265 Gr. gaben 0,7795 Uranoxyduloxyd.

III. 1,1885 Gr. der durch Glühen erhaltenen Verbindung gaben 0,9996 Gr. Uranoxyduloxyd und 0,2648 Gr. Chlorkalium.

IV. 1,115 Gr. gaben mit Platinchlorid 0,8015 Gr. Kaliumplatinchlorid und 0,938 Gr. Uranoxyduloxyd.

Ich erhielt also:

I.	13,97 p.C. Kali und	85,86 p.C.	Uranoxyd,
II.	—	85,73 - -	—
III.	14,09 - - —	85,68 - -	—
IV.	13,91 - - —	85,65 - -	—

worin die Sauerstoffmengen

2,37	:	14,36
—	:	14,35
2,38	:	14,33
2,35	:	14,32

sich wie 1:6 verhalten. Die Verbindung erhält mithin die Formel:

$\dot{K}\dddot{U}_2$, wonach die berechnete Zusammensetzung ist:

1 At. Kali	= 589,92	= 14,12	p.C.
2 - Uranoxyd	= 3585,44	= 85,88	- -
	4175,36	100,00.	

Uranoxyd-Baryt.

Dieses Salz wurde eben so auf zweierlei Wegen erhalten wie das eben erwähnte; bei der Fällung des Uranoxyds durch Aetzbaryt gebrauchte ich die Vorsicht, nicht vollständig das essigsaure Uranoxyd zu zersetzen, um nicht den Niederschlag durch kohlensauren Baryt zu verunreinigen.

I. Aus 1,0425 Gr. wurden 0,3475 Gr. schwefelsaurer Baryt und 0,7945 Gr. Uranoxyduloxyd erhalten.

II. 0,8615 Gr. gaben 0,2757 Gr. schwefelsauren Baryt und 0,6608 Gr. Uranoxyduloxyd.

Die erhaltenen Werthe sind:

21,87 p.C. Baryt und 77,64 p.C. Uranoxyd,
20,99 - - — 78,14 - - —

Das Sauerstoffverhältniss derselben

2,28 : 12,98
2,19 : 13,07

kann füglich betrachtet werden als 1:6.

Es ergiebt sich daraus die Formel:

$\dot{\text{Ba}}\dddot{\bar{\text{U}}}_2$, mit der atomistischen Zusammensetzung:

1 At. Baryt	=	956,88	= 21,06 p.C.
2 - Uranoxyd	=	3585,44	= 78,94 - -
		4542,32	100,00.

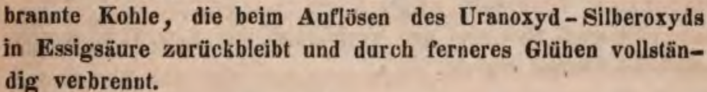
Aus der Untersuchung der dargestellten Doppelsalze des essigsauren Uranoxyds mit anderen essigsauren Basen ergab sich, dass der Sauerstoffgehalt des Uranoxyds in den durch Basen bewirkten Niederschlägen, z. B. Uranoxyd-Kali, Uranoxyd-Baryt, Uranoxyd-Bleioxyd, zu dem Sauerstoffgehalte der andern Base sich stets wie 6:1 verhält, während eben so zum Sauerstoffgehalte der Essigsäure sich stets das Verhältniss von 3:3 wiederholte. Es ist also in den essigsauren Doppelsalzen immer dieselbe Zusammensetzung von einem oder zwei Atomen neutralem essigsaurem Uranoxyd und einem Atom der andern neutralen essigsauren Base. Diese Verbindung eines Oxyds, das 3 Atome Sauerstoff enthält, mit einem Atome Säure würde nach analogen Fällen eine zweifach-basische genannt werden müssen, wie diess bei der Verbindung von einem Atome Eisenoxyd und einem Atome Schwefelsäure geschieht. Da nun das essigsaure Uranoxyd dasselbe Verhältniss zeigt, 1 Atom

Uranoxyd und 1 At. Essigsäure, nichtsdestoweniger aber keine Verbindung desselben mit mehr Essigsäure dargestellt werden konnte, so scheint jene als das neutrale Salz betrachtet werden zu müssen. Dass die Reaction auf Lakmuspapier immer sauer ist, dürfte hier nicht in Betracht kommen, da das Uranoxyd selbst eine schwache Basis ist. Zugleich tritt dasselbe als ziemlich kräftige Säure auf, da die Verbindung desselben mit Silberoxyd der Rothglühhitze vollständig widersteht, ohne dass, trotz der Gegenwart der bei Verjagung der Essigsäure rückständigen Kohle, das so leicht reducirbare Silberoxyd sich veränderte.

Essigsaures Uranoxyd-Silberoxyd

krystallisirt in quadratischen Prismen mit Quadratoctaëderflächen; die Winkel sind:

P : P'' jenseits der Axe = 49° 22'
P : M = 155° 19'.



Die Farbe des Salzes ist grünlich. Beim Kochen oder Uebergiessen mit heissem Wasser zersetzt es sich unter Absatz von rothem Uranoxyd-Silberoxyd; dasselbe geschieht bei der Bereitung des Salzes, wenn die Flüssigkeit nicht sauer genug ist. In kaltem Wasser löst sich das Salz leicht auf. Wird das Salz geglüht, so bleibt hellbraunes Uranoxyd-Silberoxyd zurück, das durch Chlorwasserstoffsäure in Chlorsilber und gelbes Uranchlorid zerlegt wird. Ein etwaiger schwarzer Rückstand ist nur unverbrannte Kohle, die beim Auflösen des Uranoxyd-Silberoxyds in Essigsäure zurückbleibt und durch ferneres Glühen vollständig verbrennt.

Bei 100° C. verliert das Salz sein Krystallwasser noch nicht, wie es die meisten Silberoxydsalze sonst wohl thun. Es konnte bis 275° C. im Sandbade erhitzt werden, wobei die grünliche Farbe in's Bräunliche überging.

I. 0,595 Gr. desselben verloren im Sandbade bis 275° 0,019 Gr. Wasser, dann beim Glühen 0,173 Gr. Essigsäure, der Rückstand gab 0,150 Gr. Chlorsilber und 0,294 Gr. Uranoxyduloxyd.

II. 0,675 Gr. verloren durch Glühen 0,2018 Gr. Wasser und Essigsäure und gaben 0,1715 Gr. Chlorsilber und 0,325 Gr. Uranoxyduloxyd.

III. 0,7565 Gr. gaben 0,1896 Gr. Chlorsilber und 0,3645 Gr. Uranoxyduloxyd.

In zwei Analysen, die mit Aetzbaryt gemacht wurden, erhielt ich aus:

IV. 0,5334 Gr. des Salzes 0,326 Gr. schwefelsauren Baryt, 0,1321 Gr. Chlorsilber und 0,257 Gr. Uranoxyduloxyd.

V. 1,0305 Gr. gaben 0,5215 Gr. kohlensauren Baryt, 0,223 Gr. Chlorsilber und 0,515 Gr. Uranoxyduloxyd.

VI. 1,153 Gr. gaben 0,29 Gr. Chlorsilber und 0,563 Gr. Uranoxyduloxyd.

Die Rechnung zeigt in:

	Silberoxyd	Uranoxyd	Essigs.	$\dot{H}$
I.	20,21 p.C.	50,08	26,22	3,20
II.	20,05 - -	49,49	—	—
III.	20,26 - -	49,09	—	—
IV.	20,11 - -	49,06	26,50	—
V.	19,51 - -	50,82	26,15	—
VI.	20,20 - -	49,69	—	—

Die Sauerstoffgehalte sind darin:

1,38 :	8,37 :	12,33 :	2,84
1,38 :	8,27	—	—
1,38 :	8,21	—	—
1,38 :	8,20 :	12,45	—
1,34 :	8,49 :	12,30	—
1,38 :	8,31	—	—

Es zeigt sich also das Verhältniss wie 1:6:9:2, woraus sich die Formel ergiebt:

$$\dot{A}g\bar{A} + 2\dddot{\text{U}}\bar{A} + 2\dot{H}.$$

Die berechnete Zusammensetzung ist:

1 At. Silberoxyd	= 1451,61	= 20,23	p.C.
2 - Uranoxyd	= 3585,44	= 49,98	- -
3 - Essigsäure	= 1912,50	= 26,66	- -
2 - Wasser	= 225,00	= 3,13	- -
	7174,55	100,00.	

Essigsaures Uranoxyd-Kali.

Zunächst an das essigsaure Uranoxyd-Silberoxyd schliesst sich das essigsaure Uranoxyd-Kali an, da es mit demselben isomorph ist. Es krystallisirt ebenfalls in quadratischen Prismen mit Quadratoctaëderflächen. Die Winkel sind:

P : P″ jenseits der Axe = 57° 39′
P : M = 151° 10,5′.

Dieses Salz ist leicht in kaltem Wasser löslich; beim Uebergiessen mit heissem oder Kochen der kalten Auflösung lässt es Uranoxyd-Kali fallen. Bei längerer Aufbewahrung werden die Krystalle undurchsichtig und verwittern.

Das bei 275° C. entwässerte Salz ist gelblich-roth, der Rückstand aus dem geglühten orangeroth.

I. 0,736 Gr. desselben gaben 0,411 Gr. Uranoxyduloxyd, 0,263 Gr. kohlensauren Baryt, 0,008 Gr. schwefelsauren Baryt und 0,099 Gr. kohlensaures Kali.

II. 1,225 Gr. verloren beim Glühen 0,416 Gr. Wasser und Essigsäure.

III. 0,978 Gr., mit Baryt gefällt, gaben 0,542 Gr. Uranoxyduloxyd, 0,395 Gr. kohlensauren Baryt und 0,133 Gr. kohlensaures Kali.

IV. 0,855 Gr., bis 275° C. im Sandbade erhitzt, verloren 0,032 Gr. Wasser und beim Glühen 0,258 Gr. Essigsäure.

Ich erhielt in:

	Kali	Uranoxyd	Essigsäure	Wasser
I.	9,17 p.C. Kali,	56,08 Uranoxyd,	29,04 Essigsäure,	— Wasser,
III.	9,27 - - —	56,45 —	30,77 —	—
IV.	—	—	30,17 —	3,74

deren Sauerstoffgehalte sind:

$$\left.\begin{array}{ccccccc} 1{,}55 & : & 9{,}38 & : & 13{,}87 & & - \\ 1{,}75 & : & 9{,}44 & : & 14{,}47 & & - \\ - & & - & & 14{,}19 & : & 3{,}32 \end{array}\right\} = 1:6:9:2.$$

Das Salz erhält demnach die Formel:

$$\dot{K}\bar{A} + 2\ddot{\bar{U}}\bar{A} + 2\dot{H}$$

und besteht aus:

1 At.	Kali	= 589,92	= 9,34	p. C.
2 -	Uranoxyd	= 3585,44	= 56,80	- -
3 -	Essigsäure	= 1912,50	= 30,30	- -
2 -	Wasser	= 225,00	= 3,56	- -
		6312,86	100,00.	

Essigsaures Uranoxyd-Ammoniak.

Es krystallisirt aus der bis zur Sirupsconsistenz abgedampften Mutterlauge in dünnen gelben seidenglänzenden Nadeln, die sehr leicht löslich sind; durch Kochen wird es nicht zersetzt. Wenn bei der Bereitung nicht ein Ueberschuss von essigsaurem Ammoniak angewandt wird, so ist man beim Abdampfen genöthigt, von Zeit zu Zeit Ammoniak hinzuzusetzen. Bei der Analyse wurde der Wassergehalt aus den zwischen Papier gepressten Krystallen durch den Verlust im Wasserbade, die Essigsäure durch Baryt, das Uranoxyd durch Fällung mit Ammoniak und das Ammoniak aus dem Verluste bestimmt.

I. 0,6887 Gr. verloren im Wasserbade 0,0694 Gr. Wasser und gaben 0,3965 Gr. kohlensauren Baryt und 0,3728 Gr. Uranoxyduloxyd.

II. 0,5205 Gr. verloren 0,056 Gr. Wasser im Wasserbade und hinterliessen beim Glühen 0,282 Gr. Uranoxyduloxyd.

Die procentischen Werthe daraus sind:

I. 5,24 Ammoniak, 55,14 Uranoxyd, 29,62 Essigsäure, 10 Wasser;

II. 55,13 Uranoxyd, 10,75 Wasser.

Wird der Sauerstoffgehalt des Ammoniaks nach Analogie der bisher erwähnten Doppelsalze zu $1/6$ von dem des Uranoxyds angenommen ($\frac{9,22}{6} = 1,53$), so giebt diess 5,03 p. C. Ammoniak, was von Obigem wenig abweicht.

Die Sauerstoffmengen sind also:

$$\left.\begin{matrix} \text{I. } 1,58 : 9,22 : 13,93 : 8,88 \\ \text{II. } 1,53 : 9,22 : \quad — \quad : 9,54 \end{matrix}\right\} = 1 : 6 : 9 : 6.$$

Aus diesem Verhältnisse geht die Formel des Salzes hervor:

$$\bar{N}H_3\dot{\bar{H}}\bar{A} + 2\dddot{\bar{U}}\bar{A} + 6\dot{\bar{H}}$$

mit der atomistischen Zusammensetzung:

1 Atom	Ammoniak	= 326,95	= 5,03	p. C.
2 -	Uranoxyd	= 3585,44	= 55,16	- -
3 -	Essigsäure	= 1912,50	= 29,43	- -
6 -	Wasser	= 675,00	= 10,38	- -
		6499,89	100,00.	

Essigsaure Uranoxyd-Talkerde.

Beim Erkalten der warmen Auflösung erhält man wohl ausgebildete Krystalle, aber noch besser bei freiwilligem Verdampfen.



Die Form derselben ist ein Rhombenoctaëder mit rectangulärem Prisma. Beim Glühen bleibt Uranoxyd-Magnesia mit gelbbrauner Farbe zurück. Vor dem Löthrohre ändert diese Farbe sich in der Reductionsflamme in eine grünliche, ähnlich der des Uranoxyduloxyds um, die sich in der Oxydationsflamme wieder herstellt. Es scheint die Talkerde demnach eine schwache Base für das Uranoxyd zu sein.

Die Analyse des Salzes bietet einige Schwierigkeit dar, indem durch Baryterde nicht immer die Talkerde vom Uranoxyde getrennt wird. Deshalb wurde der durch Baryterde erhaltene Niederschlag durch Schwefelsäure zerlegt und, nach Abscheidung des Uranoxyds durch Ammoniak, die zurückgehaltene Talkerde als schwefelsaure bestimmt, eben so die in der essigsauren Auflösung enthaltene Talkerde, aber nur aus letzterer die proportionale Essigsäure berechnet.

I. 1,1015 Gr. des Salzes gaben 0,02 Gr. schwefelsaure Talkerde und 0,1025 Gr. schwefelsaure Talkerde, 0,5355 Gr. schwefelsauren Baryt und 0,583 Gr. Uranoxyduloxyd.

II. 1,112 Gr. gaben 0,1305 Gr. schwefelsaure Talkerde, 0,501 Gr. schwefelsauren Baryt und 0,588 Gr. Uranoxyduloxyd.

III. 1,325 Gr. verloren, im Sandbade bis 275° erhitzt, 0,184 Gr. Wasser und beim Glühen sodann 0,377 Gr. Essigsäure.

IV. 1,3155 Gr. verloren im Sandbade bis 275° 0,181 Gr. Wasser und beim Glühen 0,38 Gr. Essigsäure.

Es ergeben sich daraus folgende procentische Werthe:

	Talkerde	Uranoxyd	Essigsäure	Wasser
I.	3,77	53,83	28,94	—
II.	3,98	53,86	29,43	—
III.	—	—	28,45	13,89
IV.	—	—	28,88	13,75

Daraus die Sauerstoffmengen:

1,45 :	9,00 :	13,60	—
1,53 :	9,01 :	13,84	—
—	—	13,38	: 12,33
—	—	13,58	: 12,21

zeigen ein Verhältniss wie 1:6:9:8; daher bekommt das Salz die Formel:

$$\dot{\mathrm{Mg}}\,\bar{\mathrm{A}} + 2\,\dddot{\mathrm{U}}\,\bar{\mathrm{A}} + 8\,\dot{\mathrm{H}},$$

woraus folgende atomistische Zusammensetzung hervorgeht:

1 Atom Talkerde	= 258,35	= 3,88	p. C.
2 - Uranoxyd	= 3585,44	= 53,86	- -
3 - Essigsäure	= 1912,50	= 28,73	- -
8 - Wasser	= 900,00	= 13,53	- -
	6656,29	100,00.	

Essigsaures Uranoxyd-Zinkoxyd.

Dieses Salz krystallisirt in wohl ausgebildeten Krystallen. Es hinterlässt beim Glühen nicht reines Uranoxyd-Zinkoxyd, sondern ein Gemenge desselben mit Uranoxyduloxyd, indem ein Theil des Zinkoxyds durch die Kohle reducirt und als Metall flüchtig wird. Es verliert sein Krystallwasser bei 250°, wo seine hellgelbe Farbe sich in eine schmuzig-gelbe umändert.

Bei der Analyse mit Baryterde verhält sich dieses Salz dem vorhergehenden analog, indem dadurch das Zinkoxyd nicht vom Uranoxyd getrennt wird, sondern vollkommen als Zinkoxyd-Uranoxyd gefällt wird. Die Essigsäure ist daher nur aus dem schwefelsauren Baryt berechnet, der aus dem essigsauren erhalten wurde.

I. 0,8017 Gr. gaben 0,1248 Gr. schwefelsaures Zinkoxyd, 0,445 Gr. Uranoxyduloxyd und 0,540 Gr. schwefelsauren Baryt.

II. 0,688 Gr. verloren, im Sandbade bei 250° erhitzt, 0,0404 Gr. Wasser.

Es wurden also erhalten:

I. 7,79 p.C. Zinkoxyd, 56,50 Uranoxyd, 29,43 Essigsäure, - Wasser.
II. — — — 5,88 —

worin die Sauerstoffmengen

1,54 : 9,44 : 13,84 : 5,21

= 1:6:9:3 folgende Formel gestatten:

$$\dot{Zn}\bar{A} + 2\dddot{U}\bar{A} + 3\dot{H}$$

für dieses Salz, wonach die berechnete Zusammensetzung ist:

1	Atom Zinkoxyd	= 503,23	=	7,94 p. C.
2	- Uranoxyd	= 3585,44	=	56,56 - -
3	- Essigsäure	= 1912,50	=	30,18 - -
3	- Wasser	= 337,50	=	5,32 - -
		6338,67		100,00.

Es erwähnt Fischer*), dass er in eine Auflösung von Uranchlorid Zinkstäbe stellte, welche sich bald mit einem gelben Körper überzogen, wogegen die Auflösung farblos wurde, indem sämmtliches Uranoxyd gefällt war. Bei einem Versuche, den ich mit salpetersaurem Uranoxyd anstellte, erhielt ich ebenfalls eine gelbe Kruste auf den Zinkstäben, die, in Essigsäure aufgelöst, durch Reaction mit kohlensaurem Ammoniak sich als Zinkoxyd-Uranoxyd erwies. Da diese Kruste sehr fest haftete und die fernere Einwirkung dadurch verhinderte, so war mir es nicht möglich, eine zur quantitativen Untersuchung genügende Menge derselben zu erhalten. Die übrige Auflösung blieb auch gelb, obwohl ich solche Zinkstäbe über acht Tage darin stehen liess.

Essigsaures Uranoxyd-Bleioxyd.

Dieses Salz krystallisirt in blassgelben büschelförmig gruppirten Nadeln, wenn die essigsauren Oxyde, mit etwas Essigsäure angesäuert, in gleichen Theilen oder in Ueberschuss von essigsaurem Uranoxyd zur ziemlichen Concentration aufgelöst werden. Es ist sehr leicht löslich und verliert sein Krystallwasser bei 275°; geglüht, hinterlässt es braunes Bleioxyd-Uranoxyd. Es unterscheidet sich von den anderen, hier erwähnten essigsauren Doppelsalzen des Uranoxyds in seiner Zusammen-

*) Poggendorff's Annalen, Bd. IX. S. 264.

setzung wesentlich und zwar dadurch, dass mit einem Atome essigsauren Bleioxyds nur ein Atom essigsaures Uranoxyd verbunden ist, während in den übrigen Doppelsalzen stets zwei Atome essigsaures Uranoxyd enthalten sind.

I. 0,498 Gr. des Salzes gaben 0,1838 Gr. schwefelsaures Bleioxyd, 0,171 Gr. Uranoxyduloxyd, 0,2495 Gr. kohlensauren Baryt, und aus dem Verluste ergab sich 0,0563 Gr. Wasser.

II. 0,242 Gr. gaben 0,088 Gr. schwefelsaures Bleioxyd und 0,083 Gr. Uranoxyduloxyd.

III. 0,1975 Gr. verloren, bis 275° erhitzt, 0,0255 Gr. Wasser und beim Glühen 0,0495 Gr. Essigsäure.

Es geben diese Analysen folgende Werthe:

	Bleioxyd	Uranoxyd	Essigsäure	Wasser
I.	27,14	34,93	24,81	13,12
II.	27,14	34,92	—	—
III.	—	—	25,06	12,91

Es folgen daraus folgende Sauerstoffmengen:

1,94 :	5,84 :	11,67 :	11,65
1,94 :	5,84	—	—
—	—	11,79 :	11,46.

Da diese ein Verhältniss wie 1:3:6:6 zeigen, so ist die Formel des Salzes:

$$\dot{P}b\bar{A} + \dddot{U}\bar{A} + 6\dot{H}$$

und seine atomistische Zusammensetzung:

1 Atom	Bleioxyd	= 1394,49	= 27,15
1 -	Uranoxyd	= 1792,72	= 34,89
2 -	Essigsäure	= 1275,00	= 24,82
6 -	Wasser	= 675,00	= 13,14
		5137,21	100,00.

Uranoxyd-Bleioxyd.

Da das essigsaure Uranoxyd-Bleioxyd eine so abweichende Zusammensetzung zeigte, so war es zweifelhaft, ob ein mit Bleioxyd gefälltes Uranoxyd das Sauerstoffverhältniss zwischen Bleioxyd und Uranoxyd wie 1:3 oder analog den anderen Niederschlägen dieser Art wie 1:6 haben würde.

Zu diesem Zwecke wurde eine Auflösung von essigsaurem Uranoxyd so lange mit frisch gefälltem kohlensaurem Bleioxyd

gekocht, bis sich ein orangerother Niederschlag ausschied; dieser wurde dann mit noch etwas essigsaurem Uranoxyd gekocht, um ihn möglichst frei von kohlensaurem Bleioxyd zu erhalten. Die Zersetzung erfolgt erst beim Kochen; mit früher bereitetem, sehr trocknem kohlensaurem Bleioxyd konnte keine Fällung erhalten werden.

Der geglühte Niederschlag ist braunroth und wird nach kurzer Zeit wieder orangeroth. Im Porcellanofen brennt er sich strohgelb und widersteht dieser Hitze, ohne eine Reduction zu erleiden, daher auch die Farbe weder durch grüne noch durch schwarze Beimengung verunreinigt erscheint.

1,547 Gr. dieser Verbindung, in verdünnter Salpetersäure gelöst, wobei sich eine ganz geringe Kohlensäureentwikkelung zeigte, gaben 0,606 Gr. schwefelsaures Bleioxyd und 1,0785 Gr. Uranoxyduloxyd.

Die Analyse gab also:

28,79 p. C. Bleioxyd und 71,02 p. C. Uranoxyd,

worin die Sauerstoffgehalte 2,07:11,88 fast wie 1:6 sich verhalten. Diess spricht genügend für die Formel der Verbindung:

$$\dot{P}b \dddot{\bar{U}}_2,$$

wonach deren Zusammensetzung ist:

1 Atom Bleioxyd	= 1394,49	= 28,01 p. C.
2 - Uranoxyd	= 3585,44	= 71,99 - -
	4979,93	100,00.

Diese Verbindung, in Essigsäure gelöst, gab beim Krystallisiren das oben erwähnte essigsaure Uranoxyd-Bleioxyd und ausser diesem noch reines essigsaures Uranoxyd, wodurch die abweichende Zusammensetzung des Doppelsalzes eine genügende Bestätigung erhielt.

Das geglühte Uranoxyd-Bleioxyd löst sich sehr schwer in Essigsäure.

Es wäre wohl möglich, dass es ausser dem oben erwähnten essigsauren Uranoxyd-Bleioxyd noch eine andere, den übrigen Doppelsalzen des Uranoxyds analoge Verbindung von einem Atom essigsauren Bleioxyds mit 2 Atomen essigsauren Uranoxyds gäbe; doch gelang es mir auf keine Weise, eine solche darzustellen, weder durch Krystallisation in höherer Temperatur, noch durch Zusatz von überschüssigem essigsaurem

Uranoxyd, noch durch Digestion mit einem solchen schwach geglühten salpetersauren Uranoxyd, wie es zur Darstellung des essigsauren Uranoxyds schon früher erwähnt wurde.

Essigsaure Uranoxyd-Baryterde.

Dieses Salz krystallisirt in gelben unansehnlichen Flittern, die leicht löslich sind; es verliert sein Krystallwasser bei 275° C., wo seine Farbe röthlich-gelb wird; der Rückstand aus dem geglühten Salze ist eben so dunkel orangeroth wie die früher erwähnte, durch Fällung erhaltene Verbindung Uranoxyd-Baryt. In der Analyse, die mit Schwefelsäure gemacht wurde, gaben:

I. 1,67 Gr. des Salzes 0,34 Gr. schwefelsauren Baryt und 0,82 Gr. Uranoxyduloxyd.

II. 0,4803 Gr. verloren beim Glühen 0,076 Gr. Wasser und Essigsäure und gaben 0,0998 Gr. schwefelsauren Baryt und 0,2363 Gr. Uranoxyduloxyd.

In einer mit Aetzbaryt gemachten Analyse erhielt ich aus

III. 1,1315 Gr. 0,586 Gr. kohlensauren Baryt und 0,559 Gr. Uranoxyduloxyd.

IV. 0,2815 Gr. verloren, bis 275° im Sandbade erhitzt, 0,026 Gr. Wasser und darauf beim Glühen 0,076 Gr. Essigsäure.

Die Analysen geben folgende Werthe:

	Baryt	Uranoxyd	Essigsäure	Wasser
I.	13,35 Baryt,	50,02 Uranoxyd,	— Essigsäure,	— Wasser.
II.	13,61 —	50,11 - -	—	—
III.	—	50,28 - -	26,78 - -	—
IV.	—	—	26,99 - -	9,23 -

in denen die Sauerstoffverhältnisse sind:

1,39 :	8,36	—	—
1,42 :	8,38	—	—
—	8,42 :	12,59	—
—	—	12,69 :	8,19,

im Ganzen daher wie 1:6:9:6, wonach das Salz zu bezeichnen ist:

$$\dot{Ba}\bar{A} + 2\dddot{\bar{U}}\bar{A} + 6\dot{\bar{H}}$$

und folgende atomistische Zusammensetzung sich ergiebt:

1 At. Baryterde	= 956,88	= 13,41	p. C.
2 - Uranoxyd	= 3585,44	= 50,30	- -
3 - Essigsäure	= 1912,50	= 26,83	- -
6 - Wasser	= 675,00	= 9,46	- -
	7129,82	100,00.	

Verbindungen von essigsaurem Uranoxyd mit essigsaurer Strontian- oder Kalkerde wurden nicht näher untersucht, da sie keine bestimmte Krystallform zu haben scheinen. Man erhält sie rein, wenn man sich eben so die entsprechenden Uranoxydniederschläge mit den kohlensauren Oxyden darstellt und reinigt, als es früher beim Bleioxyd-Uranoxyd erwähnt wurde. Diese Niederschläge, in Essigsäure gelöst, geben dann die beiden Doppelsalze; beide sind sehr leicht löslich.

Mit essigsaurem Kupferoxydul, Kupferoxyd, Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd und essigsaurem Uranoxyd konnte keine Verbindung dargestellt werden, sie krystallisiren meistens wieder einzeln heraus. Mit essigsaurem Eisenoxydul konnte wegen dessen geringer Beständigkeit ebenfalls kein Doppelsalz erhalten werden.

XXXII.
Ueber die Darstellung des Uranoxyds.

Von

MALAGUTI.

(Compt. rend. T. XVI.)

Man hat das Uranoxyd noch niemals isolirt dargestellt. Die Einwirkung des Alkohols auf das salpetersaure Uranoxyd bietet ein sicheres und leichtes Mittel dar, um dasselbe als Hydrat und im Zustande der äussersten Reinheit zu erhalten.

Man mache eine Auflösung von reinem salpetersaurem Oxyd in absolutem Alkohol und dampfe dieselbe bei gelinder Hitze ein, so dass die Flüssigkeit nicht in's Kochen geräth. Sowie die Masse bis zu einem bestimmten Puncte der Concentration gelangt, tritt eine heftige Bewegung ein und es entwickelt sich Salpeteräther, salpetrigsaure Dämpfe, begleitet von einem Geruch nach Aldehyd und Ameisensäure. Der Rück-

stand von dieser so lebhaften Einwirkung ist eine gelblich-orangefarbene schwammige Masse, welche durch Wasser sich in zwei Substanzen trennen lässt, von denen die eine auflöslich (unzersetztes salpetersaures Uranoxyd) und die andere unlöslich und schön zeisiggelb gefärbt ist; die letztere Substanz wird mit kochendem Wasser gut ausgewaschen, bis keine saure Reaction mehr stattfindet, und bildet jetzt die Verbindung des Uranoxyds mit 1 At. Wasser $= U_2 O_3 + HO$.

Die Dichtigkeit des Uranoxydhydrats, bestimmt bei einer Temperatur von $+ 15°$ C., ist gleich 5,926. In einer Glasröhre, welche an dem einen Ende geschlossen ist, lässt sich Wasser, das keine saure Reaction zeigt, austreiben, und die Masse wird mehr oder weniger braun, je nachdem die Hitze mehr oder weniger stark war. Die Salpetersäure löst es in der Kälte mit grosser Leichtigkeit auf, ohne dass irgend eine Erscheinung auf eine Veränderung der auf einander einwirkenden Stoffe hindeutete. Die saure Auflösung, vorsichtig abgedampft, giebt Krystalle von salpetersaurem Uranoxyd.

Es ist nicht möglich, durch Erhitzen an der Luft die Menge des in diesem Oxyde enthaltenen Wassers zu bestimmen. Obgleich ich die Vorsichtsmaassregeln, welche Péligot in seiner Abhandlung über das Uran anführt, beobachtet habe, so habe ich doch immer verschiedene Mengungen des olivenfarbenen und des schwarzen Oxyds erhalten, ein Umstand, welcher, indem er die durch das Glühen ausgetriebene Menge des Sauerstoffgases zweifelhaft und unbestimmt macht, mir nicht erlaubte, die wirkliche Menge des Wassers durch die Rechnung festzustellen. Ich habe deswegen eine directe Bestimmung des Wassers vorgezogen.

Die Art, wie ich die folgenden Versuche anstellte, bestand darin, dass ich einen Strom trockner Luft über eine bekannte Menge des Oxyds leitete und dieses dann durch eine grosse Alkohollampe erhitzte. Das Wasser, welches fortging, wurde durch vorher gewogenes Chlorcalcium absorbirt.

Erster Versuch.

Uranoxyd, bei 100° getrocknet, 0,911 Gr.
dasselbe nach dem Glühen 0,844 -

Chlorcalcium	21,834	Der Unterschied ist die
dasselbe nach dem Glühen des Oxyds	21,890	Wassermenge = 0,056 oder = 6,36 p. C.

Zweiter Versuch.

Uranoxyd, bei + 100° getrocknet,	1,020 Gr.	
dasselbe nach dem Glühen	0,946 -	
Chlorcalcium	21,801	Der Unterschied =
nachher	21,863	0,062 = 6,07 p. C.

Dritter Versuch.

Uranoxyd, bei + 100° getrocknet,	1,485 Gr.	
dasselbe nach dem Glühen	1,361 -	
Chlorcalcium	21,971	Unterschied = 0,089
nachher	22,060	= 6,00 p. C.

Hieraus ergiebt sich für die
mittlere Menge des Wassers 6,11 p. C.
- - des wasserfreien Uranoxyds 93,89 - -
100,00.

Berechnet, erhält man folgende Verhältnisse:

$H_2O = 5,88$
$U_2O_3 = 94,12$
100,00.

Man sieht, dass bei jedem Versuche der ganze Gewichtsverlust des Oxyds viel beträchtlicher ist als die Gewichtszunahme des Chlorcalciums; dieses beweist, dass mit dem Wasser zugleich ein Theil des Sauerstoffes ausgetrieben wird.

Ich versuchte ferner, durch Anwendung eines Metallbades das Wasser vom Oxyde zu entfernen, indem ich die Temperatur sehr gleichförmig machte, um auf solche Art das wasserfreie Oxyd zu erhalten; bei + 400° habe ich nur ein Drittel des Wassers austreiben können; bei einer noch höhern Temperatur trat ein Verlust an Sauerstoff ein, ohne dass das Wasser noch vollkommen entfernt worden war.

Ich habe es für überflüssig gehalten, die Analyse dieses Oxyds mit Hülfe des Wasserstoffes zu machen. Denn die vollkommene Neutralität des Wassers, welches sich bei der Erhitzung verflüchtigt, und die Art, wie sich das Oxyd verhält, wenn es mit schwacher Salpetersäure in Berührung gebracht

wird, schliessen ganz die Idee einer neuen Oxydationsstufe des Urans oder die Gegenwart eines basischen Salzes aus.

Endlich muss ich noch hinzufügen, dass das Oxyd, welches zu den 3 oben angeführten Versuchen angewandt wurde, das Product dreier verschiedener Präparationen ist.

XXXIII.

Ueber das Atomgewicht des Urans, seine Oxydationsstufen und die Salze des Uranoxyduls.

Von

C. RAMMELSBERG.

(Aus den Berichten der Berliner Academie.)

Bei seinen Untersuchungen über das Uran hat Péligot das Atomgewicht dieses Metalles = 750 gesetzt, indem er von der Zusammensetzung theils des krystallisirten Uranchlorürs, theils des essigsauren und oxalsauren Uranoxyds ausging. Gleichwohl zeigt eine Revision seiner hierüber publicirten Untersuchungen, dass dieselben streng genommen eigentlich nicht zu jener Zahl führen, sondern dass das Chlorür einen zwischen 689 und 744, das essigsaure und oxalsaure Salz hingegen einen zwischen 697 und 747,5 schwankenden Werth des Uranatoms geliefert haben.

Da es wohl keinem Zweifel unterliegt, dass das Uranoxydul der älteren Chemiker ein Oxydoxydul von analoger Zusammensetzung wie das Oxydoxydul des Eisens ist, und diese Verbindung durch Wasserstoffgas zu Uranoxydul reducirt wird, so scheint der Werth des Uranatoms am leichtesten durch eine solche Reduction sich bestimmen zu lassen.

Berzelius hat bekanntlich schon vor längerer Zeit Versuche hierüber angestellt und gefunden, dass das Uranoxydoxydul im Wasserstoffe 3,56 p. C. Sauerstoff verliert, woraus sich für das Atomgewicht des Urans die Zahl 803,8 ergiebt, welche ich auch einigen früher beschriebenen Versuchen zum Grunde gelegt habe.

Da aber Péligot gefunden haben will, dass sich Uranoxyd und Uranoxydul in 2 Verhältnissen mit einander verbinden können, nämlich 1 At. von jenem mit 2 At. des letztern $(\dot{U}_2\dddot{U})$, was er *Deutoxyd* oder *schwarzes Uranoxyd* nennt, und ferner 1 At. von jedem $(\dot{U}\dddot{U})$, eine Verbindung, welche er als *Tritoxyd* oder *olivenfarbiges Oxyd* bezeichnet, und da von diesen gerade die zuerst genannte die längst bekannte, bisher immer Uranoxydul genannte Substanz sein soll, so habe ich die Versuche des französischen Chemikers wiederholt, ohne jedoch jenes olivenfarbige Oxyd erhalten zu können, da sich beim Erhitzen des Oxydoxyduls in Sauerstoffgas, auf welche Art das erstere auch dargestellt sein mochte, keine bemerkbare Gewichtszunahme ergab und es wohl sein könnte, dass Péligot durch einen Gehalt von Uranoxydul in seinem intermediären Oxyde zu dem erwähnten Resultate gelangt ist, auch die Farbe der Verbindung nach ihrem Dichtigkeitszustande bald schwarz, bald grün erscheint. Ich nehme daher an, dass das sogenannte Deutoxyd die einzige Verbindung der beiden Oxyde des Urans sei und aus 1 At. von jedem derselben bestehe.

Die Reduction dieser Verbindung durch Wasserstoffgas ist indessen, obgleich sie mit Leichtigkeit schon bei einer nicht sehr hohen Temperatur erfolgt, mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft, wenn man dabei das Gewicht des reducirten Uranoxyduls bestimmen und daraus das Atomgewicht des Metalles herleiten will. Diese Schwierigkeiten liegen in der Fähigkeit des Oxyduls, Wasserstoffgas zu absorbiren und sich in Folge dessen bei Luftzutritt mit grosser Schnelligkeit zu oxydiren, so dass es sich nicht mit der äussersten Genauigkeit wägen lässt, was hier um so mehr nöthig ist, als schon Differenzen von wenigen Milligrammen bei seinem geringen Sauerstoffgehalte eine bedeutende Abweichung in dem Werthe des Atomgewichtes zur Folge haben.

Bei einer grossen Reihe von Versuchen, in denen das Oxydoxydul auf die verschiedenartigste Weise dargestellt worden war, habe ich den Sauerstoffverlust durch die Reduction in Wasserstoffgas stets grösser gefunden als die früheren Beobachter, nämlich zu 3,83 bis 4,67 p. C., so dass es also auf diese Weise schwerlich gelingen möchte, das Atomgewicht des Urans

mit Sicherheit zu ermitteln. Da indessen aus Allem hervorzugehen scheint, dass es zwischen 730 und 750 liegen müsse, so habe ich für die nachfolgenden Untersuchungen die letztere Zahl einstweilen beibehalten, was um so eher geschehen durfte, als eine Aenderung nur geringe Differenzen in der procentischen Zusammensetzung der Uransalze hervorbringen kann.

Von den Salzen des Uranoxyduls sind durch **Péligot** bisher nur das Chlorür, das neutrale und basische schwefelsaure und das oxalsaure bekannt geworden. Ich habe sie gleichfalls untersucht und dieselben Resultate erhalten, aber ausserdem noch folgende dargestellt:

Das *Bromür* schiesst in undeutlichen grünen Krystallen an, welche zerfliessen und 4 At. Wasser enthalten.

Das *Jodür* krystallisirt nicht leicht und zersetzt sich beim Abdampfen, indem Uranjodid entsteht.

Urancyanür lässt sich nicht aus dem Chlorür durch Cyankalium erhalten; es schlägt sich Oxydulhydrat nieder, während Cyanwasserstoffsäure frei wird.

Das *Sulfocyanür* ist dunkelgrün, krystallinisch und sehr zerfliesslich.

Kieseluranfluorür ist ein unlöslicher grüner Niederschlag.

Das *schwefelsaure Uranoxydul* verbindet sich mit schwefelsaurem Kali und Ammoniak zu Doppelsalzen, welche krystallinische Salzkrusten bilden und von denen das erstere 1 At. schwefelsaures Kali, 2 At. schwefelsaures Uranoxydul und 1 At. Wasser, das letztere 1 At. von jedem Salz und 1 At. Wasser enthält.

Basisch-schwefligsaures Uranoxydul ist ein unlösliches grünes Pulver, in welchem Säure, Basis und Wasser gleichviel Sauerstoff enthalten.

Bei der Fällung von Uranchlorür und *unterschwefligsaurem Alkali* bildet sich dieses Salz gleichfalls, unter Abscheidung von Schwefel und schwefliger Säure.

Phosphorsaures Uranoxydul ist unlöslich und enthält 3 At. Wasser ($\dot{U}_2\ddot{\overline{P}}+3\dot{\overline{H}}$). Mit Anwendung von pyrophosphorsaurem Natron bereitet, hat es dieselbe Zusammensetzung.

Borsaures Uranoxydul ist so leicht zersetzbar, dass bei

der Fällung des Chlorürs durch Borax fast nur Uranoxydul niederfällt.

Auch die *Kohlensäure* verbindet sich nicht mit dem Uranoxydul, während bei Gegenwart eines Alkali's ein auflösliches Doppelsalz entsteht, dessen Lösung in der Wärme leicht zersetzt wird.

Kocht man *neutrales oxalsaures Uranoxydul* mit einer Auflösung von Oxalsäure, so verwandelt es sich in ein aus 2 At. Basis, 3 At. Säure und 2 At. Wasser bestehendes saures Salz. Ferner verbinden sich 5 At. des neutralen Salzes mit 1 At. oxalsaurem Kali und 10 At. Wasser zu einem unlöslichen Doppelsalze, während ein leicht lösliches, nicht krystallisirendes Doppelsalz aus 1 At. oxalsaurem Uranoxydul, 1 At. oxalsaurem Ammoniak und 2 At. Wasser zusammengesetzt ist.

Chlor-, Brom- und *Jodsäure* werden vom Uranoxydul mit grosser Leichtigkeit reducirt, so dass sie keine beständige Verbindungen mit ihm bilden.

Das *arseniksaure* Salz hat die Zusammensetzung des phosphorsauren, aber 4 At. Wasser. In Säuren aufgelöst und durch Ammoniak gefällt, verwandelt es sich in eine basische, 3 At. Uranoxydul enthaltende Verbindung.

Antimonsaures Uranoxydul ist ein unlösliches grünes Pulver, in welchem Säure und Wasser 3mal so viel Sauerstoff als die Basis enthalten.

Wolframsaures Uranoxydul ist bräunlich von Farbe und enthält 1 At. Basis, 3 At. Säure und 6 At. Wasser.

Molybdänsaure Salze erleiden durch Uranchlorür eine Reduction zu blauem molybdänsaurem Molybdänoxyd, während sich zugleich molybdänsaures Uranoxyd bildet.

Ganz analog verhalten sich *chromsaure* Salze.

Weinsteinsaures Uranoxydul ist unauflöslich, enthält 3 At. Basis, 2 At. Säure und 6 At. Wasser, von denen ¾ bei 100° entweichen.

Weinsteinsaures Uranoxydul-Kali bildet eine braune, nicht krystallisirende Auflösung, in welcher das Uranoxydul von Ammoniak nicht gefällt wird.

Das *essigsaure* Salz zersetzt sich beim Abdampfen seiner Auflösung, indem die Basis sich höher oxydirt.

Die Verbindungen mit Ameisensäure und Bernsteinsäure sind unlöslich.

Das dem Uranoxydul proportionale *Schwefeluran* erhält man nicht auf nassem Wege, denn Sulfhydrate schlagen aus Uranchlorür nur Uranoxydulhydrat nieder.

Das Uranpecherz, von dem ich eine Abänderung von Joachimsthal analysirt habe, ist im Wesentlichen nur Uranoxydoxydul, gewöhnlich aber mit mannigfaltigen Mineralsubstanzen gemengt.

XXXIV.

Einige Beobachtungen und Bemerkungen über den Einfluss, den gewisse Gasarten auf die Zündkraft des Platins ausüben.

Von

C. F. SCHOENBEIN.

Es ist eine schon längst bekannte Thatsache, dass der chemische Einfluss, den das Platin auf das Knallgas ausübt, entweder geschwächt oder völlig vernichtet wird dadurch, dass man dem besagten Luftgemenge gewisse Gasarten beimischt, und Henry, Faraday, Turner, Graham, Böttger, Döbereiner, Schweigger u. a. m. haben gezeigt, dass es vorzugsweise gasförmige Wasserstoffverbindungen sind, die eine derartige Wirkung gegen das Platin äussern.

Die Gase, denen man dieses Vermögen beimisst, sind: Kohlenwasserstoff- und ölbildendes, Schwefel- und Phosphorwasserstoff-, Ammoniak- und schwefligsaures Gas, nach Henry auch Kohlenoxyd-, Cyan- und Stickoxydulgas.

Bei einer Untersuchung, die ich neulich über das Polarisationsvermögen einer Anzahl zusammengesetzter Gasarten anstellte, lernte ich einige Erscheinungen kennen, welche sich auf den in Rede stehenden Gegenstand beziehen und die von der Art sind, dass sie der öffentlichen Mittheilung werth sein dürften.

Wird eine aus dünnem Platindraht verfertigte Spirale nur einen Augenblick in eine Atmosphäre von Schwefel-, Selen-, Phosphor-, Arsen-, Antimon- oder Tellurwasserstoffgas getaucht und nachher gerade so stark erwärmt, als nöthig wäre, damit ein gewöhnlicher spiralförmiger Platindraht in einem Gemenge von atmosphärischer Luft und Aetherdampf zum Glühen gelangte, so zeigt dieselbe (die mit den erwähnten Gasen behandelte Platinspirale) diese Erscheinung durchaus nicht, wenn man sie in das eben genannte Gemenge einführt. Sie kühlt sich im Gegentheile schnell ab, welcher Umstand zu beweisen scheint, dass unter den angeführten Umständen das Platin keinerlei Art von Wirkung auf Aetherdampf und Sauerstoffgas ausübt.

Erhitzt man aber den unwirksamen Draht bis zum starken Erglühen, oder wendet man auf ihn die von Faraday zum Behufe der Reinigung des Platins angegebenen chemischen oder volta'schen Mittel an, so erhält derselbe wieder seine ursprüngliche Zündkraft.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass die dem Einflusse der erwähnten Gasarten ausgesetzt gewesene Platinspirale auch nicht im Stande ist, einen in die Luft gehenden Wasserstoffgasstrom, unter den Umständen zu entzünden, unter welchen eine gewöhnliche Spirale dieses Phänomen veranlasst. Es muss der unwirksam gewordene Platindraht, damit er wieder das Vermögen erhalte, den Wasserstoff zu oxydiren, entweder vorher bis zum Glühen erhitzt werden, oder als positive Elektrode in gesäuertem Wasser dienen, oder aber mit Alkalien u. s. w. behandelt werden.

Wenn nun in dem Platindrahte durch die genannten Gasarten eine so bedeutende Veränderung seiner chemischen Wirksamkeit bewerkstelligt wird, so lässt sich zum voraus vermuthen, dass die Zündkraft des Platinschwammes durch die gleichen Gase ebenfalls vermindert oder gänzlich vernichtet werde.

So verhält es sich nun auch in der That; denn hält man den allerwirksamsten Schwamm auch nur wenige Secunden lang in Flaschen, die mit Schwefel-, Selen-, Phosphor-, Arsen-, Antimon- oder Tellurwasserstoffgas gefüllt sind, so hat das Metall das Vermögen verloren, den in die Luft strömenden Wasserstoff zu entzünden.

Es muss hier jedoch bemerkt werden, dass die drei erst genannten Gasarten die Zündkraft des Platins noch rascher und vollständiger aufheben, als diess Arsen-, Antimon-, oder Tellurwasserstoffgas thun; denn von jenen lässt sich sagen, dass sie das fragliche Zündvermögen augenblicklich vernichten.

Damit nun letzteres dem Schwamme wiedergegeben werde, muss man denselben natürlich auch gerade so behandeln wie Platindraht oder Platinblech, die ihre chemische Wirksamkeit durch irgend eine Ursache eingebüsst haben.

Es fragt sich nun, auf welche Weise die oben bezeichneten Gasarten auf das Platin einwirken und welches die Ursache des Verlustes der Zündkraft sei, welchen dieses Metall unter den erwähnten Umständen erleidet.

Zum voraus darf wohl angenommen werden, dass das Platin durch seine Berührung mit den genannten Wasserstoffverbindungen an und für sich selbst keine Veränderung erfahre, und dass die Aufhebung seiner chemischen Wirksamkeit nicht das Geringste zu thun habe mit elektrischen oder volta'schen Thätigkeiten.

Dürfen wir aber von diesen Voraussetzungen ausgehen, so müssen wir annehmen, dass die Vernichtung der Zündkraft des Platins einen rein mechanischen Grund habe, d. h. von irgend einer Materie herrühre, welche das Metall umhüllt und dadurch die unmittelbare Berührung zwischen ihm selbst und dem Knallgas aufhebt.

Von welcher Natur ist nun aber diese Hülle? Ist es das Schwefel-, Selen-, Phosphorwasserstoffgas u. s. w. selbst, welches den Ueberzug bildet, oder sind es anderartige Substanzen? Was den ersten Theil der letzten Frage betrifft, so halte ich dafür, dass derselbe verneinend beantwortet werden muss, und zwar aus folgenden Gründen.

Der Wasserstoff, der mit Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen, Antimon und Tellur chemisch verbunden ist, hat eine viel grössere Neigung, mit freiem Sauerstoff sich zu vereinigen, als sie der ungebundene Wasserstoff besitzt, wie diess aus der Thatsache erhellt, dass alle die oben genannten Wasserstoffverbindungen, in sauerstoffhaltiges Wasser gebracht, leicht zersetzt werden, indem sich nämlich ihr Wasserstoff mit dem gelösten Sauerstoffe zu Wasser vereinigt, während ihr

anderer Bestandtheil, Schwefel, Selen u. s. w., ausgeschieden wird. Freier Wasserstoff verbindet sich nicht mit dem im Wasser gelösten Sauerstoffe, wenigstens geschieht diess nicht in einem merklichen Grade.

Wenn nun aber die Anwesenheit von Schwefel, Selen u. s. w. in den fraglichen Gasarten die chemische Anziehungskraft des Wasserstoffes gegen den Sauerstoff steigert, und wenn das Platin erfahrungsgemäss eine ähnliche Wirkung auf den freien Sauerstoff ausübt, d. h. dessen Affinität zum Wasserstoffe erhöht, so folgt hieraus, dass auf ein Gemenge von Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffgas, Selenwasserstoff- und Sauerstoffgas u. s. w. das genannte Metall noch stärker chemisch einwirken muss, als es diess auf reines Knallgas thut.

Da aber in den genannten zusammengesetzten Gasarten der Wasserstoff es ist, mit welchem sich der Sauerstoff eher als mit ihren anderen Bestandtheilen, Schwefel, Arsen u. s. w., verbindet und letztere der Oxydation gänzlich entgehen, falls kein Ueberschuss von Sauerstoff vorhanden ist, so muss das Platin in dem Augenblicke, wo es z. B. in ein Gemenge von Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffgas eingeführt wird, die unmittelbar um das Metall herumliegenden Gastheilchen zur chemischen Thätigkeit veranlassen, d. h. den ihm (dem Platin) benachbarten Sauerstoff bestimmen, mit dem Wasserstoffe der angrenzenden Schwefelwasserstofftheilchen sich zu vereinigen. Da der Schwefel, der unter diesen Umständen vom Wasserstoffe sich abtrennt, keine anderweitigen Verbindungen eingeht, so muss derselbe an dem Orte seiner Ausscheidung, d. h. am Platin, in fester Form sich absetzen und eine Hülle um dieses Metall herum bilden. Man sieht leicht ein, dass eine unendlich kleine Menge von Schwefelwasserstoffgas u. s. w. hinreicht, um durch seine Zersetzung so viel Schwefel zu liefern, als nöthig ist, damit die unmittelbare Berührung zwischen Platin und dem noch unzersetzten Gasgemenge aufgehoben werde. Ist aber einmal das Platin mit einer solchen Hülle überzogen, so kann dasselbe seine eigenthümliche Wirkung auf das besagte Gasgemenge nicht mehr ausüben, da letzteres und das Metall unmittelbar sich berühren müssen, wenn unter diesen Umständen eine chemische Reaction stattfinden soll.

Wenn nach voranstehender Erörterung angenommen werden muss, dass in einem Gemische von Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffgas um das Platin eine Hülle von Schwefel sich bildet und dieser Ueberzug die Ursache der Aufhebung der Zündkraft des Metalles ist, so wird auch angenommen werden dürfen, dass die Vernichtung des gleichen Vermögens, welche die übrigen erwähnten Wasserstoffverbindungen verursachen, in Selen-, Phosphor-, Arsen-, Antimon- und Tellurhüllen ihren Grund habe. Dieselben bilden sich ganz so wie diejenige des Schwefels, und zwar geschieht diess so rasch, dass es scheint, als übe das Platin gar keine Wirkung auf die fraglichen Gasgemenge aus.

Denken wir uns entweder schwammförmiges oder gewöhnliches Platin nur auf wenige Augenblicke nicht in Gemische von Sauerstoff- und Schwefelwasserstoffgas u. s. w., sondern in reines Schwefelwasserstoffgas u. s. w. eingeführt, so wird obigen Angaben zufolge das Metall nachher nicht mehr im Stande sein, einen in die Luft gehenden Wasserstoffgasstrom zu entzünden, sich in einem Gemenge von Aetherdampf und Luft bis zum Glühen zu erhitzen u. s. w. Da der Platinschwamm oder der Platindraht, der auch nur kurze Zeit in der Luft gelegen hat, mit einer Hülle von Sauerstoff umgeben ist, so vermag das so beschaffene Metall auch bei seiner Einführung in Schwefel-, Selen-, Phosphorwasserstoffgas u. s. w. etwas von diesen Gasen zu zersetzen und Ueberzüge von Schwefel, Selen u. s. w. um sich zu bilden.

Hält man dann einen so behandelten Schwamm in einen Strom Wasserstoffgas, der in die Luft tritt, so sieht man leicht ein, dass die Verbrennung jenes Gases durch das Platin nicht mehr eingeleitet werden kann, eben so wenig, als diess Schwefel, Selen, Phosphor u. s. w. zu thun vermögen.

Die Thatsache, dass durch Erhitzung und Behandlung dieses Metalles mit Säuren, Alkalien u. s. w. demselben die verlorene Zündkraft wiedergegeben wird, ist nun auch sehr leicht zu erklären; man schafft nämlich bei der Anwendung der genannten Mittel die fremdartigen Ueberzüge vom Platin weg und stellt zwischen ihm und dem Knallgase die unmittelbare Berührung wieder her.

Aus den bisherigen Erörterungen erhellt demnach, dass das Platin an und für sich auf Gemenge von Sauerstoff- und Schwefelwasserstoffgas, Sauerstoff- und Selenwasserstoffgas u. s.w. gerade so gut oder eigentlich noch lebhafter einwirke als auf reines Knallgas, und dass die Vernichtung der Zündkraft des Platins, welche Schwefelwasserstoffgas u. s. w. bewirkt, selbst als eine Wirkung des aussergewöhnlichen Vermögens dieses Metalles betrachtet werden müsse.

Würde der Sauerstoff eben so leicht mit dem Schwefel als mit dem Wasserstoffe sich chemisch verbinden, d. h. würde bei Anwesenheit von Sauerstoff in Schwefelwasserstoffgas gleichzeitig schweflige Säure und Wasser sich bilden, und könnten ferner schweflige Säure und Schwefelwasserstoff neben einander unzersetzt bestehen, so müsste letzteres Gas eben so vollständig als das Knallgas durch Platin verbrannt werden, es könnte, mit anderen Worten, der Schwefelwasserstoff die Zündkraft dieses Metalles nicht aufheben.

Da nun aber nicht nur bei gewöhnlicher, sondern selbst bei höherer Temperatur der Sauerstoff einzig nur mit dem Wasserstoffe des Schwefelwasserstoffes sich verbindet und den Schwefel so lange unberührt lässt, als sich noch unoxydirter Wasserstoff vorfindet, da überdiess auch schweflige Säure und Schwefelwasserstoff unter Bildung von Wasser und Ausscheidung von Schwefel sich zersetzen, so ist es unter den angeführten Umständen nicht anders möglich, als dass sich eine Schwefelschicht auf dem Platin absetze, oder die Zündkraft dieses Metalles durch Schwefelwasserstoffgas vernichtet werde.

Das Verhalten der übrigen gasförmigen Wasserstoffverbindungen gegen den Sauerstoff lässt ihre Wirkungsweise gegen das Platin ebenfalls leicht begreifen, und unschwer sieht man ein, dass die fraglichen Gasarten die chemische Wirksamkeit des Metalles aufheben müssten, selbst in dem Falle, wo Phosphor, Arsen u. s. w. gleichzeitig mit dem Wasserstoffe sich oxydirten, denn es entständen unter diesen Umständen Phosphorsäure u. s. w., welche eben so gut als Phosphor, Arsen u. s. w. Hüllen um das Platin zu bilden vermöchten.

Wenn nach den Angaben mehrerer Chemiker auch Koh-

lenoxyd-, Kohlenwasserstoff- und Stickoxydulgas die chemische Wirksamkeit des Platins vermindern können, so müsste natürlich in diesen Fällen die Ursache der ausgeübten Wirkung ebenfalls in irgend einer Materie, die sich auf das Metall ablagert, gesucht werden.

Es ist nun möglich, dass Kohle die umhüllende Substanz ist, falls das Platin der Einwirkung des Kohlenoxyd- oder derjenigen des Kohlenwasserstoffgases ausgesetzt worden. Befindet sich das Metall z. B. in einem Gemenge von Kohlenoxyd- und Knallgas, so könnte es wohl geschehen, dass unter dem Einflusse des Platins etwas Wasserstoffgas mit dem Sauerstoffe des Kohlenoxydgases sich verbände, und unter diesen Umständen Kohle ausgeschieden würde.

Was nun die gasförmigen Kohlenwasserstoffverbindungen betrifft, so lehrt uns eine tägliche Erfahrung, dass bei ihrer Verbrennung Kohlenstoff sich abtrennt, falls sie nicht mit derjenigen Menge Sauerstoffgases gemengt sind, welche hinreicht, den Kohlen- und Wasserstoff der fraglichen Gase vollständig zu oxydiren. Es verhalten sich also in dieser Beziehung die angeführten Wasserstoffverbindungen wie diejenigen des Schwefels, Selens, Arsens u. s. w. Eben deshalb wäre es aber auch möglich, dass Platin, in ein Gemenge von Sauerstoff- und Kohlenwasserstoffgas eingeführt, mit einer Kohlenschicht bedeckt würde, indem das Metall den Sauerstoff bestimmte, mit dem Wasserstoffe jener zusammengesetzten Gasart sich zu verbinden. Die Thatsache, dass bei Aether- und Weingeistdampf die Wirkung des Sauerstoffes nur auf den Wasserstoff beider Dampfarten sich erstreckt und der Kohlenstoff dieser Substanzen völlig unberührt bleibt, wenn Platin mit ihnen in Contact gesetzt wird, ist ein anderer Umstand, welcher der Vermuthung Raum giebt, dass in einem Gemenge von Kohlenwasserstoff- und Sauerstoffgas letzteres vorzugsweise nur auf den Wasserstoff der genannten Verbindung unter dem Einflusse des Platins reagiren werde.

So weit meine Erfahrungen gehen, ist jedoch der Einfluss, den gasförmige Kohlenwasserstoffverbindungen auf die Zündkraft des Platins ausüben, äusserst unbedeutend im Vergleich zu demjenigen, den Schwefelwasserstoffgas u. s. w. gegen dieses Metall äussert.

In wie weit das Stickoxydulgas die chemische Wirksamkeit des Platins hemmt, habe ich selbst noch nicht untersucht; sollte aber dieselbe durch das erwähnte Gas wirklich geschwächt werden, so dürfte vielleicht eine solche Thatsache ihre Erklärung finden in der Bildung von etwas Salpetersäure, von der Turner gezeigt hat, dass sie das Platin, dasselbe umhüllend, unwirksam macht.

Hinsichtlich des schwefligsauren Gases habe ich mich auch noch nicht durch eigene Versuche von der Richtigkeit der Angabe überzeugt, gemäss welcher dasselbe die Zündkraft des Platins vermindert. Angenommen aber, es übe diesen Einfluss wirklich aus, so bin ich geneigt, denselben ebenfalls einer Schwefelhülle beizumessen.

Ich habe an einem andern Orte (siehe meine Abhandlung *über die Häufigkeit der Berührungswirkungen*) auf den Umstand aufmerksam gemacht, dass der Sauerstoff, der in dem fraglichen Gase an Schwefel gebunden ist, eine grössere Affinität zum Wasserstoffe besitzt als die ist, welche der freie Sauerstoff zu dem vorletzt genannten Elemente hat. Wenn nun der Wasserstoff nicht im Stande ist, für sich allein schon der schwefligen Säure ihren Sauerstoff zu entziehen, so könnte diess geschehen, falls die Wirkung des Platins mit derjenigen des Schwefels sich vereinigte.

Auffallend muss die Thatsache erscheinen, dass Ammoniakgas so energisch auf das Platin einwirkt und diesem Metalle seine Zündkraft beinahe eben so leicht und rasch raubt, als es das Schwefelwasserstoffgas thut.

Würde z. B. das Platin verursachen, dass freier Sauerstoff mit dem Wasserstoffe des Ammoniakgases sich vereinigte, so müsste Stickstoff frei werden, welcher aber, da er in seinem ungebundenen Zustande Gasform besitzt, keine die chemische Wirksamkeit des Metalles hemmende Hülle um dasselbe zu bilden vermöchte. Es muss daher irgend ein anderer als der bezeichnete chemische Vorgang bei der Berührung des Platins mit Sauerstoff- und Ammoniakgas stattfinden und die das Metall umhüllende Substanz etwas Anderes als Stickstoff sein.

Möglicher Weise könnte sich unter den fraglichen Verhältnissen ebenfalls wieder Salpetersäure oder eigentlich salpe-

tersaures Ammoniak bilden und diese Substanz es sein, welche, das Platin bedeckend, die unmittelbare Berührung zwischen ihm und dem Knallgase aufhöbe und dadurch die Zündkraft des Metalles scheinbar vernichtete. Worin nun aber auch immer, sowohl in dem eben besprochenen Falle, als in den früher erwähnten, der Grund der Vernichtung oder Verminderung der chemischen Wirksamkeit des Platins liegen mag; so viel dürfte jedenfalls sicher sein, dass dieser Verlust von einer rein mechanischen Ursache, das heisst von Umhüllungen des Metalles durch fremdartige Materien, herrühre, welche sich unter dem Einflusse des Platins selbst entweder ausscheiden oder bilden.

Die chemische Natur dieser Hüllen durch directe Versuche zu ermitteln, ist durchaus nothwendig, um über die Art und Weise, in der die erwähnten Gasarten die chemische Wirksamkeit des Platins hemmen, in's Klare und zur völligen Gewissheit zu kommen.

Vielleicht schenkt der Chemiker, welcher die Erforschung der Eigenschaften des fraglichen Metalles zu einer Hauptaufgabe seiner wissenschaftlichen Bestrebungen gemacht hat und dem in dieser Beziehung die Chemie so schöne und wichtige Bereicherungen verdankt, dem Gegenstande seine Aufmerksamkeit und löst uns das erst halb verstandene Räthsel völlig auf.

XXXV.

Untersuchungen über das von Prof. Moser zu Königsberg entdeckte dunkle Licht und über die Erzeugung von Wärmebildern.

(Auszug aus einer Abhandlung über das dunkle Licht, gelesen am 7. October 1842 in der gelehrten Gesellschaft zu Kasan, von Ernst Knorr, Professor ordin. der Physik bei der dortigen Universität.)

(*Bullet. de St. Pétersb. T. I. 17. 18.*)

Um Hrn. Prof. Moser's Entdeckungen über das dunkle Licht und die Wirkung desselben auf alle Körper, welche wir hier als bekannt voraussetzen, so weit als solche im 6. und 8. Hefte von *Poggendorff's Annalen der Physik, Jahr-*

gang 1842, enthalten sind, einer Prüfung zu unterwerfen, schien es vor Allem nöthig, das gegenseitige Abbilden der Körper auf einander zu versuchen, und hierauf zu erforschen, ob nicht Temperaturdifferenzen hierbei wirklich eine Rolle spielen müssen. Letztere Meinung verwirft bekanntlich Hr. Professor Moser unbedingt.

Mit Beihülfe des Hrn. Studiosus Magsig, dessen Ausdauer und Umsicht bei diesen Arbeiten ich besonders hervorzuheben mich verpflichtet fühle, habe ich schon eine grosse Reihe von Versuchen angestellt, welche jedoch bis jetzt Hrn. Prof. Moser's Ansicht, dass solche Bilder dem unsichtbaren Lichte, welches von den Körpern ausströmen soll, und nicht der Wärme zuzuschreiben seien, nicht ganz günstig sind.

Was zunächst das Abbilden zweier Körper auf einander betrifft, so haben wir Hrn. Prof. Moser's Entdeckungen durch unsere Versuche vollkommen bestätigt gefunden. Wir haben Gold-, Silber- und Kupfermünzen, geschnittenen Stahl, gravirte Kupferplatten, Glas mit matt eingeschliffenen Buchstaben, geschnittenen Topas, Jaspis, Kork, Papier, Glimmer u. s. w. auf Silber, Kupfer, Messing, Glimmer, Glas und Quecksilber sich abbilden lassen und stets mit gutem Erfolge, wenn nicht besondere Umstände eintraten, von denen in der Folge die Rede sein wird.

Hierbei haben wir im Ganzen stets das von Hrn. Moser angegebene Verfahren beobachtet. Man darf jedoch auf diese Weise keinesweges erwarten, Bilder zu erhalten, welche den Daguerre'schen Lichtbildern an Vollkommenheit des Details gleichkommen, denn in diesen nach Moser's Ansicht durch das dunkle Licht hervorgebrachten Bildern sind es hauptsächlich nur die Ränder der erhabenen oder vertieften Theile, welche sich scharf darstellen, so dass innere Details der Zeichnung verloren gehen, besonders bei tief geschnittenen Petschaften oder Platten; ist der Schnitt sehr scharf, so bilden sich jedoch auch die inneren Einzelheiten zuweilen recht gut ab. Hierbei müssen wir jedoch bemerken, dass nicht jedes Bild gleich leicht sichtbar ist, wenn es auch sonst sehr scharf sich ausgebildet hat; manche erscheinen schon bei dem ersten Hauch deutlich erkennbar, bei anderen gehört schon eine gewisse Uebung dazu, um sie zu entdecken, was sehr oft seinen Grund in der Spiegelung

auf der Oberfläche hat, wo sich das Bild befindet, weshalb bei Aufsuchung desselben die Stellung der Oberfläche gegen das Auge nicht gleichgültig ist.

Wenn es nur darum zu thun ist, Bilder durch das dunkle Licht zu erhalten, so ist bei dem erwähnten Verfahren keine erhebliche Sorgfalt nöthig; werden aber die Versuche in der Absicht gemacht, die Ursachen und Gesetze der Entstehung solcher Bilder und der sich dabei zeigenden besonderen Erscheinungen zu ergründen, so ist dabei viele Vorsicht nöthig, um nicht in irrthümliche Schlüsse zu verfallen, von denen auch wir vielleicht im Folgenden nicht ganz frei sein mögen, obgleich unsere Schlüsse sich auf eine sehr bedeutende Anzahl der sorgfältigsten Versuche stützen. Vor Allem ist bei solchen Versuchen auf die grösste Reinheit der Oberfläche des abzubildenden Körpers sowohl, als auch derjenigen Fläche zu sehen, auf welcher das Bild entstehen soll, und jedes Anhaften von Feuchtigkeit oder irgend einer Fettigkeit möglichst zu vermeiden. Um die Wichtigkeit dieser Bemerkung mehr hervortreten zu lassen, wollen wir hier einige Versuche erwähnen, die theilweise schon vor Moser's und unseren Versuchen bekannt waren, von denen Moser ebenfalls spricht, die er jedoch weniger zu beachten scheint, als sie es verdienen dürften, obgleich sie ihn, seiner eigenen Darstellung nach, zur Entdeckung der dunkeln Lichtbilder führten. Man nehme einen Körper mit möglichst ebener Oberfläche, am besten eine polirte Glastafel oder eine polirte Metallplatte, hauche dieselbe an oder lasse überhaupt Wasserdämpfe auf dieselbe condensiren und schreibe in die Feuchtigkeit mit einem Pinsel oder auf andere Weise. Mit dem Verschwinden der Feuchtigkeit von der Platte verliert sich auch das darauf Gezeichnete, doch kann man diess sogleich wieder sichtbar machen, wenn man die Platte auf's Neue anhaucht oder Dämpfe darauf condensiren lässt. Ganz dasselbe zeigt sich, wenn man, anstatt in die Feuchtigkeit zu schreiben, einen Körper, z. B. ein Petschaft, darin abdrückt. Man kann aber auch den abzubildenden Körper behauchen und ihn noch feucht auf die Platte setzen und ihn so gewissermaassen auf derselben abdrucken; einige Augenblicke Berührung reichen hin, um auf diese Weise ein Bild zu erhalten, das bei jedem neuen Hauche sichtbar wird und sich häufig schön

und zart zeigt. Solche durch Hülfe der Feuchtigkeit entstandene Bilder halten sich viele Tage lang und sind durch einfaches Abwischen der Platte nicht leicht zu entfernen; besonders fest halten sie auf Glas, denn man kann eine Glastafel, worauf sich ein solches Bild befindet, mehrfach mit Baumwolle, Leinwand, Tuch oder Leder abreiben, und doch erscheint bei einem neuen Hauche das Bild wieder, wenn auch etwas verwischt.

Hierauf wenden wir uns zu den Versuchen über den Einfluss der Temperaturdifferenz auf die schon besprochenen Erscheinungen. Diese Versuche sind schon sehr zahlreich; sie wurden auf Silber, Kupfer, Messing, Stahl und Glimmer angestellt; als abzubildende Körper wurden fast ausschliesslich zu gleicher Zeit und unter gleichen Umständen zwei Petschafte gebraucht, deren eins aus Stahl, das andere aus Jaspis ist. Die Resultate, welche wir bis jetzt erhalten haben, sind nun folgende:

1) Durch Vergrösserung der Temperaturdifferenz zwischen der Platte und dem abzubildenden Körper wird die Zeit, die zur Abbildung nöthig ist, verkürzt. Beträgt die Temperaturdifferenz 50° R., so sind 3 bis 5 Secunden hinreichend, um ein vollkommen deutliches Bild zu erhalten. Bei dieser Temperaturdifferenz wurden Bilder erhalten, wenn beide Körper nicht mehr als eine halbe Secunde mit einander in Berührung waren.

2) Es zeigt sich im Wesentlichen gleich, ob der abzubildende Körper oder die Platte erwärmt wurde.

Der erstere dieser Sätze ist das Ergebniss einiger grossen Reihen von Versuchen, die zunächst auf folgende Weise angestellt wurden: Ein hohes cylindrisches Gefäss von verzinntem Eisenblech, welches so geschlossen werden konnte, dass die Dämpfe nur durch ein Seitenrohr ausweichen konnten, wurde bis zu $\frac{1}{3}$ seiner Höhe mit Wasser gefüllt und dieses über einer Spirituslampe im Sieden erhalten. Die obere Fläche des Gefässes, die stets möglichst rein erhalten wurde, diente zur Erwärmung der abzubildenden Körper; ein Thermometer mit Messingscala, welches auf dem Gefässe lag, zeigte 59° R.; die Platten, auf welchen die Bilder erhalten wurden, lagen auf Gläsern, die zur Hälfte mit Schnee gefüllt waren, und hatten beiläufig eine Temperatur von 9° R.; der Thaupunct für die

umgebende Luft lag einige Grade tiefer. Bei einigen andere Versuchsreihen wurden die abzubildenden Körper auf eine Kupferplatte erwärmt; die Resultate blieben den vorigen gleich

Die Versuche, aus welchen der Satz No. 2 gefolger wurde, sind auf ähnliche Weise wie die vorigen angestell jedoch weniger zahlreich. Was die Bildung positiver oder negati ver Bilder anbetrifft, so nehmen wir diess hier nicht in Betracht

3) Durch Erhöhung der Temperaturdifferenz kann man dahi gelangen, Bilder zu erhalten, die ohne Condensirung von Däm pfen sichtbar sind.

Solcher unmittelbar sichtbarer Bilder von Stahl und Jaspi auf Silber, Kupfer und Messing haben wir wenigstens einig sechzig erhalten, selbst auf Glimmer sind einige vorgekommen Diese Bilder übertrafen an Schönheit oft sogar diejenigen, welch durch Condensirung von Dämpfen sichtbar gemacht werde mussten. Ein ausgezackter Ring von Eisenblech bildete sic selbst auf unpolirte Kupferplatten sehr deutlich ab.

4) Es scheint, dass diese unmittelbar sichtbaren Bilder durc Einwirkung des Tageslichtes eine allmählige Schwächung erlei- den; haben sie ganz aufgehört, unmittelbar sichtbar zu sein, s kann man ihr Vorhandensein doch noch auf dieselbe Weis erkennen wie das solcher Bilder, welche schon anfänglich nich unmittelbar sichtbar wurden.

Die Einwirkung des Tageslichtes auf solche Bilder zeigt sich besonders wirksam auf Silberflächen; bei Kupfer und Mes- sing erschien sie ungleich schwächer. Ein Verschwinden de Bilder wurde nur bei Silber beobachtet. Die Versuche haben wegen der fortwährend trüben Witterung nur bei sehr schwa- chem Tageslichte angestellt werden können, es ist daher wohl möglich, dass noch andere Einflüsse stattfanden, und es ist dieser Satz noch schärfer zu prüfen.

5) Dasselbe Schwächerwerden und Verschwinden eines un- mittelbar sichtbaren Bildes, was das Tageslicht zu bewirken scheint, bringt eine starke Erhitzung schneller und eben so voll- kommen hervor.

Dieser Satz ist das Resultat mehrerer Versuche mit Bil- dern auf Silber, Kupfer und Messing; die Bilder verschwanden, wenn die Platten bald nach der Erzeugung des Bildes stark erhitzt wurden. Es ist noch zu untersuchen, wie sich diese

Bilder verhalten, wenn die Platten längere Zeit im Dunkeln oder im schwachen Tageslichte gelegen haben.

6) Um ein unmittelbar sichtbares Bild zu erhalten, ist es nicht nöthig, dass beide Körper sich in unmittelbarer Berührung befinden.

Es wurden schmale Glimmerplättchen zwischen die Platte und die abzubildenden Körper gelegt und auf diese Weise ebenfalls unmittelbar sichtbare Bilder erhalten.

7) Bei den unmittelbar sichtbaren Bildern, welche in 8 bis 15 Secunden erhalten wurden, zeigte sich die Oberfläche der Silber- und Kupferplatte gewöhnlich an denjenigen Stellen verändert, wo der abzubildende Körper vertieft war.

Es ist zu bemerken, dass ich auf Kupfer mehrere Bilder erhielt, wo sich die Oberfläche an denjenigen Stellen verändert zeigte, die mit dem erhitzten Körper in Berührung waren. Hr. Magsig erhielt mehrere solcher Bilder auf Silber; dieselben ergaben sich besonders dann, wenn der erhitzte Körper länger als die angegebene Zeit hindurch auf der Platte gelassen wurde. Da wir letztere Bilder bis jetzt nur ausnahmsweise erhielten, so wollen wir sie vorläufig negative unmittelbar sichtbare Bilder nennen. Bei den positiven unmittelbar sichtbaren Bildern zeigten sich auf Silber die veränderten Stellen weissgrau, auf Kupfer rothgelb, auf Messing in das Weissgraue spielend. Bei den negativen Bildern waren die veränderten Stellen überhaupt dunkler geworden.

8) Es scheint, als dürfe der Körper, welcher sich auf einer Silber- oder Kupferplatte unmittelbar sichtbar in 8 bis 15 Secunden abbilden soll, nicht bis zu der Temperatur erhitzt werden, bei welcher Stahl anfängt, die gelbe Farbe anzunehmen, um ein gutes Bild zu erhalten. Die Temperatur, welche hierzu am geeignetsten ist, liegt zwischen der angegebenen und der des siedenden Wassers.

Von einem Stahlstempel, der sich sonst besonders leicht und schön abbildete, konnte nie ein unmittelbar sichtbares Bild erhalten werden, wenn man ihn auf einer heissen Kupferplatte so weit erhitzte, dass er einen gelben Anflug zeigte, und ihn dann auf eine kalte Silber-, Kupfer- oder Messingplatte setzte; eben so wenig gelang dieses je mit einem Jaspispetschaft unter gleichen Umständen als für den Stahlstempel. Da wir aus meh-

reren Versuchsreihen schliessen mussten, dass zu starke Hitze der Erzeugung unmittelbar sichtbarer Bilder nachtheilig sei, so wurde eine Versuchsreihe auf folgende Weise gemacht. Auf die zur Erhitzung dienende Kupferplatte wurde das früher erwähnte, mit Wasser gefüllte Blechgefäss gesetzt und die Platte so erwärmt, dass das Wasser längere Zeit die Temperatur von 75° R. behielt; das Maximum der Temperatur, welches ein mit der Platte und dem Gefässe in Berührung befindliches Thermometer zeigte, war 130° R. Stahl und Jaspis, unter diesen Umständen auf der Kupferplatte erhitzt, gaben auf Kupfer und Silber schöne sichtbare Bilder, und zwar Jaspis schon bei viel niedrigeren Temperaturen als Stahl.

Ich mache jedoch besonders darauf aufmerksam, dass unpolirte Kupferplatten, die auf einem gezackten eisernen Ringe lagen und mit demselben langsam erhitzt, aber auch wieder langsam bis zur gewöhnlichen Temperatur des Zimmers erkältet wurden, sehr deutliche unmittelbar sichtbare Bilder des Ringes zeigten. Diese Erscheinung scheint jedoch darin ihren Grund zu haben, dass an den Stellen, wo die Kupferplatte auf dem Eisen lag, ihre Oxydation nicht so frei vor sich gehen konnte als an den anderen, und ich finde darin nichts dem Obigen Widersprechendes.

9) Zur Hervorbringung eines unmittelbar sichtbaren Bildes scheint möglichste Reinheit der Oberfläche, wenn nicht unumgänglich nöthig, doch wenigstens besonders günstig.

Wir haben auf Silber unmittelbar sichtbare Bilder erhalten, die Platten mochten mit Oel oder mit verdünnter Salpetersäure geschliffen sein, es zeigte sich aber nie ein solches Bild, wenn die Platten nicht so viel als möglich vom Oel gereinigt waren. Auch die Stahl- und Jaspisflächen mussten möglichst rein sein. Drückt man ein Petschaft in Siegellack ab und setzt es dann auf eine Silber- oder Kupferplatte, so erhält man leicht ein sichtbares Bild; von solchen Bildern sprechen wir hier nicht.

10) Unmittelbar sichtbare Bilder, von Stahl auf Silber erhalten, in Quecksilberdämpfe gebracht, condensirten die Dämpfe langsamer und schwächer an denjenigen Stellen, wo sich die Silberfläche durch Einwirkung des Stahls verändert zeigte.

Vier solcher Bilder, von Stahl auf Silber erhalten, zeigten in Quecksilberdämpfen sogar das Eigenthümliche, dass die an-

fänglich veränderten Stellen allmählig wieder das ursprüngliche Aussehen der Silberfläche annahmen, während sich die Dämpfe an den anfänglich unveränderten Stellen niederschlugen. Bilder auf Kupfer, mit Joddämpfen behandelt, liessen nicht deutlich erkennen, an welchen Stellen die Condensirung am stärksten war.

11) Es scheint, als wenn durch öftere starke Erwärmung und Erkältung mit Silber plattirter Kupferplatten, oder auch reiner Kupfer- oder Messingplatten, die oberflächliche Schicht derselben, wenn auch nur bis auf eine geringe Tiefe, dergestalt verändert wird, dass sie die Eigenschaft verliert, unmittelbar sichtbare Bilder auf die oben bezeichnete Weise zu geben; auch die Oberfläche des abzubildenden Körpers scheint solche Einwirkungen erleiden zu können, dass sie die Eigenschaft, unmittelbar sichtbare Bilder auf Kupfer oder Messing hervorzubringen, verliert.

Den ersten Theil dieses Satzes glauben wir daraus folgern zu müssen, dass, wenn mehrere solcher Bilder nach einander auf derselben Platte hervorgebracht wurden, die letzten stets schlechter gelangen, und dass auf mehreren Platten, die schon vielfach zu solchen Versuchen gebraucht und wieder abgeschliffen worden waren, jedoch nur so viel, als zur Vernichtung der Bilder nöthig war, zuletzt doch, aller Sorgfalt ungeachtet, keine solche Bilder mehr erhalten werden konnten. Einige solcher Platten wurden später stark mit Kohle abgeschliffen, und die Bilder gelangen dann auf's Neue. Was den zweiten Theil anbetrifft, so wird derselbe dadurch sehr wahrscheinlich, dass mit dem Stahlpetschaft durchaus kein unmittelbar sichtbares Bild gelang, wenn der Stahl gelb oder blau angelaufen war; wurde die Stahlfläche aber von dem farbigen Anfluge gereinigt, so gelangen die Bilder auf's Neue.

12) Bedeutende Temperaturdifferenzen bringen in sehr kurzer Zeit eben so gut Abbildungen hervor als geringe in längerer Zeit; lässt man aber stark erhitzte Körper auf dünnen, anfänglich kalten Metallplatten langsam abkühlen, so entstehen meistens nur unbestimmte und schwer erkennbare Bilder, besonders wenn die Körper nicht so lange in Berührung sind, dass ihre Temperatur bis zu der der Umgebung herabfällt. Stahl, bis zur kirschrothen Farbe erhitzt, gab, wenn er eine halbe

Secunde lang mit Silber in Berührung blieb, nur ein sehr unbestimmtes Bild; dauerte die Berührung einige Minuten, so erschien die Abbildung überhaupt sehr zweifelhaft, wie auch in einigen anderen Fällen. Wurden die Platte und der abzubildende Körper neben einander möglichst gleichmässig erhitzt, dann beide heiss auf einander gesetzt, so erhielten wir selbst in einigen Minuten kein eigentliches Bild, höchstens war die Stelle zu erkennen, wo der Körper auf der Platte gestanden hatte.

13) Die Erscheinungen, welche sich zeigen, wenn man gute und schlechte Wärmeleiter sich unter möglichst gleichen Umständen auf Kupfer oder Silber abbilden lässt, sind nicht immer vollkommen gleich.

Liessen wir Stahl und Jaspis, erwärmt oder nicht, auf Silber nicht unmittelbar sichtbar abbilden und brachten hierauf die Platte in Quecksilberdämpfe, so setzten sich die Dämpfe stets bei dem Bilde von Jaspis dort zuerst an, wo sich die vertieften Stellen befanden; bei dem Bilde von Stahl fand in der Regel das Umgekehrte statt. Jaspis bildete sich leichter unmittelbar sichtbar ab, wenn er nicht so stark erhitzt war als Stahl. Ein Unterschied zwischen dem Verhalten guter und schlechter Wärmeleiter scheint sich aus folgenden Versuchen zu ergeben, die bis jetzt zwar nur neunmal, sechsmal auf Kupfer, zweimal auf Silber und einmal auf Messing wiederholt wurden, jedoch mit vollkommen gleichem Erfolge. Ein Stahlpetschaft, zwei Platinmünzen, ein Jaspispetschaft und ein Glas, auf welchem die Worte „Tara $1378\frac{3}{4}$ Gran“ matt eingeschliffen waren, wurden bei gewöhnlicher Temperatur des Zimmers auf die Platten gesetzt, hierauf zusammen langsam bis ungefähr zu 60° R. erwärmt, einige Minuten bei dieser Temperatur erhalten und dann wieder langsam bis zur ersten Temperatur abgekühlt. Der Erfolg war, dass die guten Wärmeleiter ziemlich schlechte Bilder gegeben hatten, die nur durch Condensirung von Dämpfen gut sichtbar wurden; Jaspis und Glas hatten schöne unmittelbar sichtbare Bilder gegeben, so dass die auf dem Glase gravirten Worte und Zahlen vollkommen sichtbar waren.

14) Bei der constanten Temperatur 0° R., sowohl der Platte als der abzubildenden Körper, geschieht die Abbildung nur schwierig und erscheint uns sogar zweifelhaft.

Die Versuche wurden in einem Calorimeter angestellt, nach-

dem wir auf andere Weise schon mehr als 300 Bilder erhalten hatten und daher schon zu einer ziemlichen Uebung im Auffinden vorhandener Bilder gelangt waren. Es wurden die besten Platten gewählt und besondere Sorgfalt auf ihre Politur verwandt. Die abzubildenden Körper waren solche, die uns bei allen früheren Versuchen besonders gute Dienste leisteten. Zur Sichtbarmachung der Bilder wurden warme und kalte Quecksilberdämpfe *) und Joddämpfe angewandt. Die Versuche konnten nur in einem Raume angestellt werden, in welchem der Thaupunct für die Luft ausserhalb des Calorimeters bei + 0, 2° R. lag (nach Psychrometerbeobachtungen); es ist daher wohl möglich, dass die Feuchtigkeit bei diesen Versuchen einigen Einfluss ausgeübt hat, ungeachtet bei dem Einlegen der Platten und dem Aufsetzen der Körper eine Lufterneuerung im Calorimeter so viel als möglich vermieden wurde. Um den möglichen Einfluss der Feuchtigkeit ganz zu verbannen, hätte ein besonderer Apparat construirt werden müssen, was sich nicht thun liess; auch berechtigen uns einige besondere Versuche, zu schliessen, dass Feuchtigkeit bei diesen Versuchen zur Erlangung von Bildern eher vortheilhaft als nachtheilig hätte wirken sollen. Wir haben Bilder durch Glimmerplatten *hindurch* erhalten, warum hätte das dunkle Licht nicht durch eine äusserst dünne Schicht von Feuchtigkeit hindurch wirken und Bilder erzeugen können? Wir weisen auch dieserhalb zurück auf das, was eben über die Wirkung der Feuchtigkeit bemerkt wurde.

Die Platten wurden in der Regel zwei Stunden im Calorimeter gelassen, um zunächst die Temperatur 0° R. anzunehmen, dann blieben sie gewöhnlich noch zwei Stunden mit den abzubildenden Körpern im Calorimeter in Berührung, doch wurden auch einige Versuche gemacht, wo die Berührung 8 bis 9

---

*) Ich bemerke hier, dass ich die Methode, kalte Quecksilberdämpfe zur Daguerrotypie anzuwenden, zuerst im September 1840 bei Prof. Steinheil in München kennen lernte und seit der Zeit oft angewandt habe; die Platten werden horizontal in eine Blechbüchse gelegt, deren Kupferboden mit Quecksilber amalgamirt ist. Für die heissen Dämpfe bediene ich mich in der Regel eines Apparates von Soleil in Paris, wo die Dämpfe durch Erhitzung einer amalgamirten Silberplatte entwickelt werden. Mein Jodirapparat hat die von Séguier angegebene Construction, die ich wenigstens für eben so gut halte als die *von Prof. Moser* vorgeschlagene.

Stunden dauerte; die Resultate waren dieselben. Die abzubildenden Körper wurden nur zweimal aus dem Calorimeter genommen, um sie abtrocknen zu lassen, weil namentlich Glas und Jaspis etwas feucht geworden zu sein schienen. Die Resultate, welche wir erhielten, sind nun folgende.

Ein Stahlstempel hätte auf 10 verschiedenen Platten 10 Bilder geben sollen; es zeigte sich keins.

Eine gravirte Kupferplatte hätte auf drei verschiedenen Platten drei Bilder geben sollen; es zeigte sich keins.

Ein Jaspispetschaft hätte auf 10 verschiedenen Platten 10 Bilder geben sollen; es zeigten sich nur zwei, die aber unverkennbar durch Feuchtigkeit gebildet waren.

Das Glas mit der oben erwähnten Aufschrift hätte auf 10 Platten 10 Bilder geben sollen; es zeigten sich zwei, die jedoch nur zweifelhaft waren und schwer sichtbar wurden.

Was letztere Bilder betrifft, so wurde schon bei dem Herausnehmen der Platte aus dem Calorimeter bemerkt, dass das Glas sich feucht anfühlte, doch glaubte ich nicht, die Entstehung dieser Bilder der Feuchtigkeit zuschreiben zu dürfen, weil sie sich sehr scharf begrenzt zeigten; indessen ist es mir gelungen, mit demselben Glase durch Hülfe von Feuchtigkeit einen Abdruck zu erlangen, wo die angegebene Inschrift vollkommen eben so scharf und weit deutlicher erkennbar war als die im Calorimeter erhaltene. Ein zweites solches Bild zeigte wegen Ungleichheit der Platte die Inschrift nicht ganz; was sich aber gebildet hatte, war schöner als die Bilder aus dem Calorimeter.

Wenn sich aber auch noch zeigen sollte, dass unsere Versuche im Calorimeter in Folge irgend welcher Umstände unrichtig wurden, wenn sich auch mit vollkommener Sicherheit ergeben sollte, dass bei ganz gleichen constanten Temperaturen wirklich Bilder entstehen, so wäre diess noch immer kein Beweis für die Nothwendigkeit der Annahme eines dunklen Lichtes in Professor Moser's Sinne, indem man diese Erscheinung eben so gut als einen Beweis der Hypothese Prevost's, über das bewegliche Gleichgewicht der Wärme, würde ansehen können. Deshalb sind wir auch keinesweges der Meinung, dass bei vollkommen gleichen und constanten Temperaturen sich keine Bilder erzeugen werden, sondern halten nur dafür, dass unter

solchen Umständen eine weit längere und von der Temperatur selbst abhängige Zeit zur Erzeugung eines Bildes erforderlich ist, als in anderen Fällen. Dass sich auch bei Temperaturen unter 0° bis — 4° R. Bilder erzeugen können, dafür spricht ein vollkommen gelungener Versuch; die Körper hatten dabei aber gegen 20 Stunden auf einander gelegen.

Unsere Arbeiten über diesen Gegenstand sind noch nicht geschlossen, und wir können uns noch nicht darüber bestimmt aussprechen, ob wir der Annahme Prof. Moser's wegen des dunklen Lichtes beistimmen oder nicht; so viel aber geht aus unseren Versuchen unzweifelhaft hervor, dass bei der Abbildung zweier Körper auf einander die Wärme einen bedeutenden Einfluss auszuüben vermag.

Nachtrag.

(Geschrieben am 26. November.)

Was oben, Punct 4, von der Einwirkung des Tageslichtes auf die unmittelbar sichtbaren Bilder gesagt ist, hat wegen der noch immer fortwährenden trüben Witterung bis jetzt noch nicht gründlich geprüft werden können; doch sprachen einige Beobachtungen dafür, dass der Satz keine Anwendung hat auf solche Bilder, die nach ihrer Verfertigung einige Tage im Dunkeln aufbewahrt worden sind. Das Schwächerwerden und Verschwinden der Bilder ist zwar mehrfach beobachtet worden, jedoch nur bei neu verfertigten, welche entweder gar nicht oder doch nur einige Stunden im Dunkeln aufbewahrt worden waren. Es ist daher wohl möglich, dass hier nicht das Tageslicht, sondern irgend ein anderer, noch unbekannter Umstand die Ursache der Erscheinung war.

In Bezug auf Punct 5 ist zu bemerken, dass sich derselbe durch mehrere neuere Versuche bestätigt gefunden hat; es darf jedoch die Erhitzung nicht zu weit getrieben werden, denn in diesem Falle zeigte sich zuweilen, dass das Bild wieder sichtbar wurde. Einige solcher Bilder auf einer mit Silber plattirten Kupferplatte gingen sogar in negative über und blieben dann unverändert. Es ist mir auch gelungen, einige nicht unmittelbar sichtbare Bilder durch allmählige Erhitzung der Platte ganz ver-

schwinden zu machen, und zwar gelang diess leichter mit solchen, die bei geringen Temperaturdifferenzen erhalten wurden, als mit anderen, die mit Hülfe hoher Temperaturen verfertigt waren; letztere liessen immer Spuren zurück, welche freilich oft nur für denjenigen erkennbar waren, welcher wusste, dass an dieser Stelle der Platte ein Bild gewesen war.

Das Verfahren, welches in der Anmerkung zu 13 angegeben wird, um unmittelbar sichtbare Bilder zu erhalten, zeigte sich, wie dort gesagt ist, nur vortheilhaft für schlechtere Wärmeleiter; obgleich auch gute Wärmeleiter auf diese Weise schon Bilder gaben, so blieb doch noch zu untersuchen, ob nicht von diesen durch Erhöhung der Temperatur bessere Bilder zu erhalten wären. Diess hat sich denn auch so gezeigt, und wir sind hierdurch zu einem Verfahren gekommen, welches vielleicht eine solche Ausbildung wird erhalten können, dass man mit Sicherheit stets eine Abbildung erhalten kann, wenn nur der abzubildende Körper eine Temperatur verträgt, die höher als die des siedenden Wassers ist und niedriger als diejenige, bei welcher Stahl die gelbe Färbung anzunehmen beginnt. Wir verfuhren zur Erlangung solcher Wärmebilder auf folgende Weise: Ueber die Flamme einer Berzelius'schen Weingeistlampe wurde eine dünne Kupferplatte von ungefähr 20 Quadratzoll Grösse gelegt; auf diese kamen die Platten, worauf das Bild entstehen sollte, welche bei unseren Versuchen 5 Quadratzoll Grösse hatten, und auf diese die abzubildenden Körper. Letztere waren gewöhnlich der oben erwähnte Stahlstempel, das Jaspispetschaft, ein kleines Stahlpetschaft, sorgfältig gereinigte Platinmünzen und zwei verschieden gravirte Kupferplatten. Hierauf wurde das Ganze nicht zu schnell erhitzt, bis zu der Temperatur, wo eine gut polirte Kupferplatte eine bemerkbare Veränderung ihrer Farbe zeigt. Hierauf wurde die Lampe verlöscht und die Körper von der Platte genommen. Auf diese Art hat besonders mein Gehülfe bei diesen Versuchen, Hr. Stud. Magsig, eine ziemliche Anzahl Bilder erhalten, die besonders auf Kupferplatten oft so schön waren, dass es mir leid that, dieselben vernichten zu müssen, um die Platten zu neuen Versuchen anzuwenden. Die Dicke der Platten war gewöhnlich eine Sechstellinie, doch sind auch Platten von der Dicke einer halben Linie mit gleichem Erfolge angewandt worden. Die

Dauer der Erhitzung war im Mittel 8 bis 10 Minuten, die geringste 3, die grösste 15 Minuten. Es war übrigens gleich, ob die Erwärmung durch die Platte zum abzubildenden Körper oder umgekehrt vor sich ging, wenn nur die gehörige Hitze erreicht wurde. Vorzugsweise wurden Kupferplatten angewandt, doch haben wir auch mehrere gelungene Bilder auf mit Silber plattirtem Kupfer und auf Messing erhalten. Ich hatte nur eine einzige, sehr schlecht polirte Stahlplatte, auf welcher ich jedoch ein ganz leidliches Bild des Stahlstempels erhielt. Am schönsten zeigten sich besonders diese *Wärmebilder*, denn so glaube ich dieselben mit Recht nennen zu dürfen, auf Kupferplatten, wo Farbenspiele hervortraten, die höchst interessant sind und welche wir durch einfache Erhitzung polirter Kupferplatten nicht erhalten konnten; diese verdienen wohl besonders von einem Chemiker genauer untersucht zu werden. In wiefern bei diesem Farbenspiele elektrische Thätigkeit etwa im Spiele sein mag, darüber hoffe ich mit der Zeit noch selbst einige Untersuchungen anzustellen, wenn ich mir die dazu nöthigen Hülfsmittel verschaffen kann. Ich will in dieser Beziehung hier nur Einiges erwähnen. Eine Kupferplatte, auf welcher einige Worte gravirt waren, wurde auf eine andere, sorgfältig polirte Kupferplatte gelegt, und beide ungefähr bis zu 130° R. erhitzt. Es hatten sich auch die feinsten Züge der Schrift abgebildet. Der Grund des Bildes war rothgelb, die Schriftzüge lichtgelbgrau.

Bei einem andern Bilde war der Grund ein schönes Roth mit einem schwachen violetten Schein, die Buchstaben dagegen gelb.

Ein drittes Bild hatte eine dunkelrothe Farbe, die stärker in das Violette spielte, die Buchstaben waren roth.

Ein viertes hatte silbergrauen Grund, die Buchstaben waren roth.

Auf eine Kupferplatte waren Stahlstempel und Jaspispetschaft zugleich aufgestellt und zugleich abgenommen worden. Der Stahlstempel hatte eigentlich ein negatives Bild gegeben, denn die vertieften Stellen hatten fast ganz die Farbe der Platte, die im matten reflectirten Tageslichte sich schön rothgelblich zeigte, der Grund des Stempels war blau und das ganze Bild ausserhalb der Grenze des Stempels mit einem braunrothen

Ring umgeben, der sich allmählig mit gelblicher Farbe verlor und eine Breite von einer Viertellinie hatte. Das Petschaft hatte ein ähnliches, jedoch schwächeres Farbenspiel bewirkt, der Grund war bläulich, die Buchstaben aber fahlgelb; auch hier fehlte ein dunkler, sich allmählig verlierender Ring ausserhalb der Grenze des Petschafts nicht, der aber eine bläuliche Farbe hatte. Diesen eigenthümlichen Ring als Umgrenzung des abgebildeten Körpers haben wir stets erscheinen sehen, in allen Fällen, wenn der Körper kleiner war als die Platte, auf welcher er abgebildet wurde; die Farbe desselben war jedoch sehr verschieden auf verschiedenen Platten. Noch müssen wir hier einen schönen Farbenwechsel erwähnen, den wir auf folgende Weise erhielten: Der mit seiner obern Messingfassung 1¼ Zoll lange Stahlstempel wurde mit dem Messing unten auf die Kupferplatte der Lampe gesetzt, hierauf auf die jetzt oben befindliche Stahlfläche eine polirte Kupferplatte gelegt und so etwa 15 Minuten lang erhitzt. Die Kupferplatte hatte einen weisslichen Schein angenommen und der Stempel hatte sich als röthlicher Kreis abgebildet, die inneren Details waren kaum erkennbar negativ. Hierauf wurde die Platte mit dem Bilde auf der Kupferplatte der Lampe erhitzt; während die Platte selbst erst wieder kupferroth wurde und dann nur diejenigen Farbenänderungen zeigte, die man an jeder andern polirten Kupferplatte ohne Bilder bemerkt haben würde, wurde das Bild des Stempels erst dunkelroth, dann bildete sich ein sehr schmaler dunkelgrauer, fast schwarzer Strich, welcher das Bild rund begrenzte; hierauf nahm ein kleiner Fleck, ziemlich in der Mitte des Bildes, eine schöne bläulich-grüne Farbe an, welche sich allmählig genau bis an die dunkle Linie gleichmässig verbreitete; diese Farbe veränderte sich ziemlich schnell in ein Rothgelb, das auf der einen Seite mit runder Begrenzung ein wenig über die frühere Grenze des Bildes hinausging und sich dann nicht weiter veränderte.

Die zur Abbildung angewandten gravirten Kupferplatten waren etwas krumm, und um den Abstand zwischen ihnen und der Platte, worauf das Bild entstehen sollte, zu vermindern, waren wir oft genöthigt, Bleistücke aufzulegen; zur innigen Berührung brachten wir auf diese Weise die Platten eigentlich nie; den Abstand zwischen beiden Platten schätzte ich öfter auf et-

was mehr als eine Viertellinie, dann zeigte sich aber auch gewöhnlich ein verwischtes Bild, in welchem man jedoch im schwach reflectirten Lichte selbst die feinen Buchstaben fast immer noch ziemlich deutlich erkennen konnte. Mehrmals zeigten sich auch die Bilder so, dass die vertieft gravirten Stellen sich mit gleicher Farbe wie der Grund abgebildet hatten, und sie schieden sich dann nur dadurch ab, dass die Ränder derselben nach aussen hin mit anders gefärbten Streifen eingefasst waren. Die Streifen zeigten sich nie vollkommen scharf begrenzt, sondern verloren sich stets allmählig, zuweilen auf den Kupferplatten mit eigenthümlichem Farbenspiel. Ueberhaupt muss ich hier nochmals auf das zurückkommen, was schon oben über die vorzugsweise Abbildung der Ränder bemerkt wurde. Diese trat bei vielen Versuchen besonders deutlich hervor, mochten diese nun bei niedrigen oder bei hohen Temperaturen angestellt werden. Rund vertiefte oder wellenförmige Flächen, die in Daguerre'schen Lichtbildern sehr schön zu erkennen sind, stellten sich bei unseren Versuchen nie dar; nur die Ränder bildeten sich ab und das Bild erschien stets flach. Besonders deutlich zeigte diess ein Wappen, in Topas geschnitten, um welches ein breites Ordensband dargestellt war; wir erhielten hiervon mehrere schöne Bilder durch Condensirung von Quecksilberdämpfen auf Silberplatten, jedoch stets nur die Ränder, ohne dass das Wellenförmige des Bandes im Bilde zu erkennen gewesen wäre. Auffallend zeigte sich noch dasselbe bei einer der gravirten Kupferplatten, auf welcher in einigen Stellen schmale wellenförmige Vertiefungen eingeschlagen waren, um einige Buchstaben zu vernichten; letztere waren aber durch zurückgebliebene schmale Risse noch zu erkennen, in den Bildern zeigten sich daher wohl die Buchstaben, aber nie die Vertiefungen, so lange als ihr Wärmestrahlungsvermögen mit dem der Grundfläche einerlei war; wurde aber die Grundfläche gereinigt, nachdem sie oxydirt worden war, die Vertiefungen dagegen nicht, so bildeten sich auch diese ab. Waren bei vertieften Gegenständen die Ränder weit von einander, der vertiefte Grund aber mit der Grundfläche von gleichem Aussehen, so bildeten sich oft, sowohl bei unmittelbar sichtbaren Bildern als bei solchen, die erst durch Dämpfe sichtbar gemacht wurden, oben nur die Ränder als schmale Streifen ab, die dort in einander liefen, wo

im Original die Ränder nahe an einander traten. Durch einige Versuche auf Kupfer, welche deshalb besonders angestellt wurden, haben wir gefunden, dass es möglich ist, sichtbare Wärmebilder, die sich etwas unbestimmt zeigten und deren Ränder nach aussen zu durch Streifen eingefasst waren, schärfer zu bekommen; diess geschah, indem die Kupferplatte, nachdem der abzubildende Körper abgenommen war, weiter erhitzt wurde; das auf dem Grunde der Platte sich bildende gelbbraune Oxyd verbreitete sich allmählig gegen die entstandenen Bilder, vernichtete die farbigen Streifen und das Bild wurde dadurch schmäler und schärfer begrenzt. Diesem ganz analog ist eine Erscheinung, welche ich mehrfach beobachtet habe bei Bildern, die durch Quecksilberdämpfe auf Silber ganz nach Hrn. Moser's Verfahren erhalten wurden. Die Dämpfe condensirten sich zunächst auf dem Grunde der Platte, und die Bilder erschienen viel breiter als das Original, allmählig aber rückte die Condensirung gegen das Bild vor und dasselbe wurde immer schmäler, bis beiläufig zur Breite des Originals selbst; solche Bilder entsprechen unseren negativen unmittelbar sichtbaren Bildern; bei denjenigen, welche unseren positiven entsprechen, schien es mir öfters, als wenn die Condensirung, von den Rändern beginnend, sich nach innen verbreite. Diese Beobachtungen wurden von mir früher gemacht, als ich die unmittelbar sichtbaren Bilder entdeckte. Das Vorhandensein von Rändern ist aber keineswegs Bedingung zur Erzeugung eines Wärmebildes, sie wirken nur in sofern, als sie eine Verschiedenheit im Wärmeübergang bewirken; wo diese Verschiedenheit auf andere Weise bedingt wird, kann ebenfalls ein Bild entstehen. Als Beweis führe ich folgenden Versuch an. Auf eine polirte Kupferplatte wurden mit einem Pinsel einige Worte mit schwarzer Tusche geschrieben und die Platte darauf stark erhitzt, um alle flüchtigen Stoffe so viel als möglich zu verdampfen; diese Platte wurde alsdann zur Erzeugung von Wärmebildern benutzt, die damit eben so gut gelangen wie mit einer gravirten Platte.

Der Einfluss der Verschiedenheit der Wärmestrahlung geht auch aus folgenden Versuchen hervor. Eine frisch gravirte, möglichst reine Messingplatte, bei welcher die Vertiefungen, die unvermeidlichen Rauhheiten abgerechnet, gleiches Aussehen mit der Grundfläche hatten, wurde auf Kupfer abgebildet; der Grund

des Bildes erschien silbergrau, die Buchstaben ebenfalls silbergrau, sehr wenig verschieden vom Grund, und nur die von den Rändern nach aussen gehenden farbigen Einfassungen schieden sich deutlich vom Grunde ab. Als einige der gravirten Buchstaben in den Vertiefungen mit Tusche geschwärzt worden waren, und wir die Platte vorher erhitzt hatten zur Verdampfung der flüchtigen Substanzen, bildeten sich die geschwärzten Buchstaben roth, die anderen aber wie früher ab.

Als Curiosität führe ich hier noch an, dass wir von einem fünf Jahre alten Kupferstiche in 7 bis 10 Minuten einige ganz wohl sichtbare Wärmebilder auf Kupfer ganz nach der früher angegebenen Weise erhalten haben.

Es mögen hier noch ein paar besondere Versuche erwähnt werden. Auf einer Kupferplatte wurde bei geringer Temperaturdifferenz ein Bild gewonnen, durch Jod sichtbar gemacht, und hierauf die Platten in unterschwefligsaures Natron gelegt; das Bild verschwand mit dem Jod von der Platte, diese wurde dann mit kochendem Wasser gewaschen, das Bild konnte nun hier durch Jod nicht wieder sichtbar gemacht werden, sondern schien ganz verschwunden zu sein.

Ebenfalls auf einer Kupferplatte wurde bei hohen Temperaturdifferenzen ein Bild gewonnen, durch Joddämpfe sichtbar gemacht und dann in unterschwefligsaurem Natron 20 Stunden gelassen, ohne dass das Bild verschwand. Die Platte wurde hierauf mit kaltem Wasser gewaschen, etwas mit Oel und Trippel gereinigt, hierauf bis zum Rothwerden erhitzt; jetzt schien das Bild verschwunden; als aber etwas stark verdünnte Salpetersäure auf die Platte gegossen wurde, kam das Bild wieder zum Vorschein.

Es ist durchaus nicht meine Absicht, hier in theoretische Betrachtungen über die Resultate unserer Versuche einzugehen, deren Anzahl jetzt schon mehr als 500 beträgt; ich verschiebe diess, bis ich einige andere Angaben Hrn. Prof. Moser's auf ähnliche Weise werde geprüft haben, wie es hier mit dem Einflusse der Wärme bei der Abbildung zweier Körper auf einander geschehen ist. Dass die vorstehenden Untersuchungen nicht auf eine mehr wissenschaftliche Weise angestellt sind, hat seinen Grund darin, dass dazu mehrere besondere Apparate nöthig

gewesen wären, deren Anschaffung mir für jetzt wenigstens nicht möglich war, und ich verdiene deshalb keinen Tadel.

Ich bemerke noch, dass ich schon im Juni 1841 die negativen unmittelbar sichtbaren Lichtbilder entdeckte, früher als die Kunde davon aus Paris nach Kasan kam, auch glaubte ich aus zwei Versuchen schliessen zu müssen, dass solche Bilder wieder in positive übergeben können; theils ungünstiger Zustand der Atmosphäre, hauptsächlich aber Mangel an Materialien, hinderten mich, diess weiter zu verfolgen. Hr. Prof. Moser hat einen solchen Wechsel der Bilder, der noch mehrfach sein kann, dargethan. Ferner veranlassten mich einige Versuche zu dem Schlusse, dass eine erhöhte Temperatur in der Camera obscura der Erzeugung deutlicher und schöner Lichtbilder nachtheilig ist.

Ungeachtet der ausgezeichneten Achtung, welche ich für Hrn. Prof. Moser hege, mit welchem persönlich befreundet zu sein ich mir für eine Ehre schätze, erlaube ich mir doch zu bemerken, dass ich einigen Resultaten, welche derselbe mit Hülfe gefärbter Gläser erhielt, kein rechtes Vertrauen schenken kann, weil ungeachtet der Mühe, die ich mir deshalb vor zwei Jahren in Berlin, Wien, München, Paris und London gegeben habe, ich nicht so glücklich gewesen bin, auch nur ein einziges gefärbtes Glas von eines Quadratcentimeters Grösse zu erlangen, welches nicht das geringste weisse Licht durchgelassen hätte. Einige Versuche Hrn. Moser's müssen daher mit Hülfe des Heliostats und guter Prismen geprüft werden, was ich beabsichtige im nächsten Frühjahre zu thun, wenn ich bis dahin mir noch einige kleine Apparate aus dem Auslande verschaffen kann, die ich dazu nöthig finde.

XXXVI.

Versilberung des Gusseisens.

Vom

Major JEWREINOFF.

(*Bullet. de St. Pétersbourg.*)

Die Verbindung des Eisens mit Kohlenstoff — Gusseisen — hat vermöge seiner Eigenschaft, zu schmelzen und dem

zufolge die feinsten Eindrücke der Form anzunehmen, eine sehr ausgedehnte Anwendung. Die Kunst zu giessen verwandelt das Gusseisen sowohl in ungeheure Massen von Bogen, Colonnen und Kanonen als auch in die feinsten Armbänder, Ohrgehänge und dergleichen. Leider verändert nur allzubald die feuchte Luft die metallische Oberfläche dieser Gegenstände, weshalb man genöthigt gewesen ist, dieselben schwarz zu färben, wodurch das Gusseisen, dessen Farbe schon ohnehin wenig Anziehendes an der Oberfläche hat, das Ansehen der Trauer erhält. Beim gegenwärtigen Standpuncte der Giessgunst könnte das Gusseisen leicht die Bronze ersetzen, wenn nicht das unschöne Aeussere desselben es vollkommen von dieser Anwendung verdrängen würde. Dieser Nachtheil wird vollkommen durch die Möglichkeit, das Gusseisen zu versilbern, beseitigt. In der That lässt sich das Gusseisen gleich gut und eben so leicht versilbern als Kupfer und Bronze. Einige glückliche Versuche, die ich diesen Gegenstand betreffend angestellt habe, haben mich veranlasst, es für meine Pflicht zu halten, eine kurze Beschreibung der Methode, die ich angewandt habe, zu geben. Die Flüssigkeit zum Versilbern wird auf folgende Art bereitet: 8 Gewichtstheile vollkommen wasserfreies fein gepulvertes Cyaneisenkalium werden mit 3 Theilen bestmöglichst reiner und vollkommen trockner Potasche vermengt. Diese Mischung wird in einem Graphittiegel bei schwacher Rothglühhitze so lange geschmolzen, bis die Masse aufgehört hat, stark aufzubrausen, und fast ruhig fliesst. Darauf wird die flüssige Masse in einen Kegel aus Eisenblech vorsichtig gegossen; die Masse muss deshalb mit Vorsicht ausgegossen werden, weil das beim Schmelzen ausgeschiedene Eisen am Boden und an den Wänden des Tiegels zurückbleibt.

Der Moment der gehörigen Schmelzung wird mit einem Glasrohr erkannt, welches nach dem Einsenken desselben in die geschmolzene Masse und nachherigem Erkalten an seinem Ende mit einer fast durchsichtigen Salzmasse bedeckt sein muss. Dieses, nach Liebig's Methode bereitete, fast vollkommen weisse Salz besteht aus Cyankalium und cyansaurem Kali und wird trocken in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. In Berührung mit der Luft wird es durch die in der Luft befindliche Kohlensäure partiell zersetzt und entwickelt dabei einen Geruch von Cyanwasserstoffsäure. Vorläufig bereitetes reines Chlorsilber

in noch feuchtem Zustande wird nun zu dem eben erwähnten Salze in das Gefäss gethan, Alles mit Wasser übergossen und bei der gewöhnlichen Temperatur stark und anhaltend geschüttelt. Chlorsilber wird im Ueberschusse gegen das Cyansalz genommen. Sollte eine geringe Quantität Chlorsilber nach einiger Zeit unaufgelöst geblieben sein, so werden in die Flüssigkeit einige Stücke des Cyansalzes hinzugethan, indem man sucht, so viel wie möglich einen Ueberschuss von diesem letzten Salze zu vermeiden und immer noch einen kleinen Antheil unaufgelösten Chlorsilbers auf dem Boden des Gefässes zurückzubehalten. Dieser letztere Umstand ist wichtig, weil die Flüssigkeit, wenn sie zu viel freies Cyankalium enthält, sich zu leicht zersetzt und eine schlechtere Versilberung giebt. Die Flüssigkeit wird darauf filtrirt und erscheint wasserhell. Auf dem Filter bleibt grösstentheils Eisen und der oben erwähnte geringe Antheil Chlorsilber zurück. Die Versilberung selbst bewerkstellige ich vermittelst eines galvanischen Plattenpaares, das aus Zink und einem Kohlencylinder besteht, die durch einen thönernen Cylinder von einander getrennt sind. Das Plattenpaar wird in einen gläsernen Cylinder gethan, worein verdünnte Schwefelsäure gegossen wird; in den thönernen Cylinder wird aber verdünnte Salpetersäure gethan. Die Erfahrung hat mir gezeigt, dass die beste Mischung für die Kohlencylinder aus 5 Gewichtstheilen fein gepulverter Coaks, 8 Gewichtstheilen gepulverter Steinkohle und 2 Theilen gewöhnlichen Roggenmehls zusammengesetzt sein muss. Nachdem die Cylinder getrocknet sind, werden sie in besonderen thönernen Kapseln, an deren Deckel eine kleine Oeffnung für die Entweichung der Gase gemacht ist, geglüht.

Am bequemsten lassen sich diejenigen gusseisernen Sachen versilbern, die noch nicht schwarz gefärbt sind, weil die Entblössung der metallischen Oberfläche in diesem Falle mit vielen Schwierigkeiten verknüpft ist. Das gereinigte Stück wird in die Silberauflösung getaucht und durch einen Leitungsdraht mit dem Zinkpole in Verbindung gebracht, eine Platinplatte dagegen wird in die Flüssigkeit in einiger Entfernung von der zu versilbernden Sache getaucht und mit dem Kohlencylinder in Verbindung gesetzt. Eine gusseiserne Platte von einer Ober-

fläche bis zu 4 Quadratzoll wird gewöhnlich in 30 Minuten vollkommen versilbert.

XXXVII.

Ueber die Fermente.

Von

ROUSSEAU.

(Auszug aus einem Briefe an Dumas. *Compt. rend. T. XVI.*)

1) Die wesentlichste Bedingung, damit ein Ferment die alkoholische Gährung erregen könne, ist, auf die farbigen Papiere sauer zu reagiren. Diese saure Eigenschaft muss übrigens von gewissen vegetabilischen Säuren herrühren, welche die Fähigkeit haben, bei ihrer freiwilligen Zersetzung sich in Carbonate oder in Kohlensäure zu verwandeln. Es ist bemerkenswerth, dass eben *die* Säuren in den Fermenten sich finden, welche in allen gährungsfähigen Früchten enthalten sind und die sich zu Carbonaten umbilden, wenn sie in den thierischen Organismus hineingeführt werden; solcher Art sind nämlich die Weinstein-, Citronen-, Aepfel-, Milchsäure etc.

2) Wenn das Ferment ziemlich stark sauer ist, so vermögen die vegetabilischen und mineralischen Gifte, die ätherischen Oele etc. in der Gährung keine Modification zu bewirken, während diess im Gegentheile stattfindet, wenn das Ferment, bis dass es neutral wird, gewaschen worden ist. Durch einen entgegengesetzten Einfluss kann die Gährung bedeutend verstärkt werden durch die Gegenwart eines weinstein-, citronen-, äpfel- oder milchsauren Salzes. Uebrigens haben schon vor langer Zeit Colin und Thénard den günstigen Einfluss bemerkt, welchen der Weinsteinrahm auf die Gährung ausübt.

3) Wenn das Ferment, anstatt sauer zu sein, durch freiwillige Zersetzung verändert, eine alkalische Reaction auf das Papier hervorbringt, so bewirkt es nicht mehr, mit Rohrzucker in Berührung gebracht, die Bildung von Alkohol oder von Kohlensäure, sondern es entsteht Milchzucker und später Milchsäure. So verhalten sich auch das Caseïn, die Diastase, die thierischen Membranen, welche Milchsäure geben, wenn man

sie zu einer Zuckerlösung mischt, wie dieses Boutron und Frémy beobachtet haben. Wenn man mit Sorgfalt alle die Umstände untersucht, unter welchen das Phänomen eintritt, so wie die Natur der Körper, welche dabei gebildet werden, so hat diese Einwirkung nichts Auffallendes; denn wenn die Hefe alkalisch geworden ist, so hat sie ihre Natur verändert und ist in eine Materie umgewandelt, welche alle Eigenschaften des Caseïns besitzt.

XXXVIII.

Ueber ein Mittel, das Ceroxyd von dem Didymoxyd zu trennen.

Von

L. L. BONAPARTE.

(Compt. rend. T. XVI.)

Ich beschäftigte mich seit einiger Zeit mit dem chemischen Studium mehrerer valeriansaurer Metalloxyde und insbesondere derjenigen des Ceriums, als ich die Entdeckung des Didyms durch Mosander erfuhr. Ich bin so glücklich gewesen, in der concentrirten Auflösung der Valeriansäure ein Mittel aufzufinden, um das Oxyd des Ceriums im reinen Zustande von dem des Didyms abzuscheiden. Die Valeriansäure nämlich hat eine eigenthümliche und unerwartete Verwandtschaft zum Ceroxyd, denn sie bildet einen starken Niederschlag in einer concentrirten und neutralen Auflösung eines Gemenges von salpetersaurem Ceroxyd und Didymoxyd. Der gelblich - weisse Präcipitat ist nur valeriansaures Ceroxyd, und man braucht nur dasselbe gut auszuwaschen und an der Luft bei starker Rothglühhitze zu calciniren, um das Oxyd dieses Metalles rein zu erhalten. Dieses Oxyd ist bleich-gelb, wie das von Mosander dargestellte, welcher jedoch eingesteht, noch kein Mittel gefunden zu haben zur vollkommenen Trennung der Oxyde des Ceriums, Lanthans und des Didyms.

Das Didymoxyd bleibt aufgelöst in der sauren Flüssigkeit, aus welcher das valeriansaure Ceroxyd herausgefällt worden ist. — Ein Theil des Ceriums findet sich indessen dem Didym beigemischt, denn die valeriansauren Verbindungen dieser beiden Metalle sind ein wenig auflöslich in Wasser und noch mehr in sauren Flüssigkeiten, ganz besonders diejenige

des Didyms, welche viel auflöslicher in schwachen Säuren ist als die des Ceriums. Man kann übrigens mit Hülfe der Valeriansäure das Didymoxyd rein erhalten, aber mit weit grösserer Schwierigkeit als das Ceroxyd. In einer Abhandlung, welche ich nächstens zu veröffentlichen gedenke, werde ich in die nothwendigen Details eingehen, welche die Trennung, Darstellung und die Eigenschaften dieser beiden Oxyde in dem Zustande der Reinheit betreffen, wie ich dieselben vermittelst der Valeriansäure erhalten habe.

Ich schliesse hier mit der Bemerkung, dass man, um das valeriansaure Ceroxyd rein von eingemengtem salpetersaurem Cer- und Didymoxyd zu erhalten, dieses Salz durch eine wässerige und concentrirte Valeriansäure präcipitiren muss; wenn man ein auflösliches valeriansaures Salz anwendet, so wird man auch das valeriansaure Didymoxyd fällen, welches in neutralen Flüssigkeiten sehr wenig löslich ist. Die leichte Darstellung des vollkommen reinen Ceroxyds beruht also auf der grossen Löslichkeit des valeriansauren Didymoxyds in sauren Flüssigkeiten und auf der geringern Löslichkeit des valeriansauren Ceroxyds in denselben Flüssigkeiten.

Nachschrift.

In einer frühern Bemerkung *(d. Journ. XXVI. 444)* haben wir uns erlaubt, darauf hinzuweisen, dass es vielleicht ein wenig zu früh in diesem Augenblicke sein möchte, über die Geschichte des Lanthans sichere Angaben zu machen, ehe man Mittel kennen gelernt hat, das Didym aus der untersuchten Substanz zu entfernen; und ohne gesagt zu haben, dass man die Beendigung der Arbeit des Hrn. Mosander abzuwarten habe, ehe man sich selbst mit diesem Gegenstande beschäftige und diesem Gelehrten daher vielleicht manche Mühe erspare, so war nur die Meinung ausgesprochen, dass die Verzögerung des Erscheinens der erwarteten ausführlichen Untersuchung besondere Umstände voraussetzen liess, deren völlige Beseitigung Hrn. Mosander noch nicht geglückt ist. Diese Umstände lagen in der Existenz des Didyms, welches von den Personen, die sich seitdem mit dem Lanthan beschäftigten, übersehen worden ist. Dass auch jetzt die Untersuchung des Hrn. Mosander noch nicht den Chemikern mitgetheilt worden ist, liegt vermuthlich in der (nach einer uns mündlich zugegangenen

Nachricht) gemachten Entdeckung eines *vierten Metalles* im Gadolinit, welches den drei andern Begleitern sehr ähnlich ist.

Hr. Bonaparte erwähnt nicht, ob die Valeriansäure auch das Lanthan vom Didym und Cer zu scheiden vermag; sollte es der Fall sein, so würde sich hierin vielleicht auch ein Mittel finden, das eine oder das andere der verwandten Metalle rein von den übrigen abzuscheiden. D. Red.

XXXIX.

Kurze Notizen.

Von

Prof. JUCH in Schweinfurt.

(Fortsetzung von Heft 3. S. 204.)

Chromgelb ohne Bleizucker. Da man bei der Bereitung des Chromgelbs die im Bleizucker mitbezahlte Essigsäure total verliert, ohne Nutzen davon zu ziehen, so wäre wohl eine wohlfeilere Bereitungsweise zu erzielen, wenn man nach folgendem Recept arbeiten würde:

4 Pfd. fein geriebenes reines Bleiweiss, 1 Pfd. doppelt-chromsaures Kali werden mit 20 Pfd. Wasser unter fleissigem Umrühren gekocht, bis die Zersetzung eingetreten ist, was man daran erkennt, dass die überstehende Flüssigkeit nicht mehr *gelb*, sondern farblos ist.

Aus bis jetzt noch unbekannten Gründen entwickelt sich bei dieser Methode eine ziemliche Menge *Ammoniakgas*; woher? —

Durch Abänderung der Gewichtsverhältnisse bis zu einem Verhältnisse von 1 Pfd. Kali und 14 Pfd. Bleiweiss lassen sich eine Menge von Nüancen hervorbringen.

XXXX.

Preisaufgabe der mathematisch-physikalischen Classe der königlich baierischen Academie der Wissenschaften zu München.

Gestellt im Jahre 1843.

Die mathematisch-physikalische Classe der königlich baierischen Academie der Wissenschaften stellt als Preisaufgabe:

Es sollen die Atomgewichte von Schwefel, Eisen und Kupfer in Einheiten des Sauerstoffes ermittelt werden und zwar so, dass

jedes dieser Atomgewichte aus allen Verbindungen mit den übrigen genannten Grundstoffen ausschliesslich abgeleitet werde. Nach jeder Methode ist eine hinreichend grosse Anzahl eigener Beobachtungen anzustellen, um daraus theils einen hinlänglich sichern Mittelwerth zu erhalten, theils aber auch die Abweichung jedes Experimentes vom Mittel kennen zu lernen. Alle vorkommenden Wägungen sind nach Bessel's Methode und Tafel auf den luftleeren Raum zu reduciren. — Aus sämmtlichen Beobachtungsreihen sollen alsdann, mit Rücksicht auf das Stimmrecht der einzelnen Methoden, die wahrscheinlichsten Werthe der genannten Grundstoffe und die Grenzen der Sicherheit ihrer Bestimmung nach der Methode der kleinsten Quadrate abgeleitet werden. — Die Beobachtungen sind in der Originalform vorzulegen, so zwar, dass jede auf das Ergebniss influenzirende Zahl bis zur ursprünglichen Aufzeichnung des Experimentes verfolgt werden kann.

Die Classe hat sich zu oben genannter Preisaufgabe veranlasst gesehen durch nachfolgende Betrachtungen.

Bei Berechnung chemischer Analysen nach Atomgewichten ereignet sich nicht selten der Fall, besonders bei Untersuchungen organischer Körper, dass der Unterschied zwischen Rechnung und Beobachtung grösser ist, als man nach der Sorgfalt des Experimentes hätte erwarten sollen. Man kann selbst zweifelhaft bleiben, bei complicirten Verbindungen nach Atomgewichten, ob das eine Zahlenverhältniss oder das nächstgelegene sich besser an die Beobachtung anschliesst. Dieser Unterschied entspringt zum Theil aus Fehlern des Experimentes, zum Theil aber auch aus der Unsicherheit der Atomgewichtsbestimmungen. Da aber die Unsicherheit der verschiedenen Atomgewichte selbst verschieden ist und mit ihrer Anzahl in den Verbindungen wächst, so kann dieselbe, wenn auch der Fehler in der einfachen Atombestimmung nur sehr gering ist, doch von grossem Einflusse werden auf das Resultat.

Um folglich unterscheiden zu können, welchen Antheil an der Differenz zwischen Rechnung und Beobachtung die Bestimmung der Atomgewichte trage, und um zu sehen, ob die Analyse innerhalb dieser und ihrer eigenen Unsicherheit liege, ist es erforderlich, nicht blos die Atomgewichte selbst genau zu kennen, sondern auch zu wissen, wie viel ihre Bestimmungen möglicher Weise von der Wahrheit abweichen können. Es sind zwar die

Atomgewichte aus sehr zahlreichen und zum Theil sorgfältigen Beobachtungen abgeleitet, und es könnten, wenn aus sämmtlichen Beobachtungen diejenigen Werthe durch Rechnung abgeleitet würden, welche allen Experimenten möglichst nahe entsprechen, zwar schon sehr wesentliche Verbesserungen ihrer Bestimmungen erzielt werden; — indessen beruhen die verschiedenen Bestimmungsmethoden auf Beobachtungen von zu ungleichem Stimmrechte, als dass sich von dem Ergebnisse dieser bedeutenden Arbeit ein völlig genügendes Resultat erwarten liesse.

Man hat sich daher veranlasst gesehen, durch obige Preisfrage neue, möglichst sorgfältige Bestimmungen zu veranlassen, um dadurch den Anfang zu machen mit einer gründlichen und umfassenden Feststellung der Atomgewichte und der Grenzen ihrer Sicherheit. Die Wahl der benannten vier Grundstoffe wurde theils durch das häufige Bedürfniss und ihre nützliche Anwendbarkeit, theils dadurch geleitet, dass sie, mit Ausnahme von Eisen und Kupfer, alle wechselseitig mehrfache und bestimmte Verbindungen eingehen und also mehrfache Reihen von Bedingungsgleichungen abgeben werden.

Die Atomgewichte bilden übrigens bekanntlich unveränderliche Verhältnisse in der Natur; sie sind Naturconstanten. Der wissenschaftliche Werth ihrer möglichst gründlichen Erforschung bedarf daher wohl keiner weiteren Erläuterungen.

Die concurrirenden Abhandlungen können in deutscher, französischer oder lateinischer Sprache geschrieben sein und werden mit einem Motto und einem versiegelten, den Namen des Verfassers enthaltenden Zettel bis spätestens den 1. November 1845 an die königliche Academie der Wissenschaften in München eingesandt. Die Entscheidung über die Preiswürdigkeit der eingehenden Arbeiten erfolgt in der öffentlichen Sitzung der königlichen Academie am 28. März 1846.

Der Preis ist 100 Ducaten.

Literatur.

Die Pseudomorphosen des Mineralreiches, von Dr. R. Blum. Stuttgart, E. Schweizerbart'sche Verlagshandlung. 1843.

The Revenue in Jeopardy from spurious chemistry demonstrated in researches upon wood-spirit and vinous-spirit, by Andrew Ure. London, J. Ridgway. 1843.

XLI.

Ueber das Reductionsvermögen der schwefligen Säure auf einige Metalloxyde.

Von

A. VOGEL sen. in München.

Ausser den gasartigen Verbindungen, welche der Wasserstoff mit Phosphor, Schwefel etc. eingeht, kennen wir einige mit Sauerstoff nicht gesättigte Säuren, wozu vorzüglich die arsenige, phosphorige und schweflige Säure gehören, welche das Vermögen besitzen, schon bei einer niedrigen Temperatur verschiedene Metalloxyde zu reduciren.

Das Verhalten der schwefligen Säure zu den Metalloxyden lässt sich aus einem dreifachen Gesichtspuncte betrachten, und hinsichtlich der Veränderungen, welche diese Oxyde von der genannten Säure erleiden, können dieselben in drei Classen eingetheilt werden:

1) Oxyde, welche von der schwefligen Säure gänzlich reducirt und zu einem rein metallischen Zustande zurückgeführt werden;

2) Oxyde, welche nur zum Theil, d. h. bis zu einer niedern Stufe der Oxydation reducirt werden;

3) Oxyde, welche von der schwefligen Säure nicht afficirt werden und durch dieselbe keine Veränderung, nämlich keinen Verlust an Sauerstoff erleiden.

Hr. v. Berzelius sagt im 4. Bande seines *Lehrbuches der Chemie, 3. Aufl. S. 613,* dass das Verhalten der schwefligen Säure zum Quecksilberoxyd nicht untersucht sei und dass aus ihrer Verbindung ein neutrales schwefelsaures Oxydulsalz entstehen müsse, eine Meinung, welche mich veranlasste, diesen Gegenstand einer nähern Prüfung zu unterwerfen.

Da die phosphorige Säure viele Metalloxyde leicht und schnell zu reduciren im Stande ist, so war es nicht unwahrscheinlich, dass diess mit der schwefligen Säure auch mehr oder weniger der Fall sein müsse, was sich um so mehr erwarten liess, da eine theilweise Reduction der Kupferoxyd-

und Eisenoxydsalze durch schweflige Säure bereits schon bekannt war.

Um also, wie schon erwähnt, über das Reductionsvermögen der schwefligen Säure nähere Aufschlüsse zu erlangen, unternahm ich eine Reihe von Versuchen, wovon ich im Wesentlichen Folgendes mittheile.

Quecksilberoxyd. Wird fein geriebenes rothes Quecksilberoxyd in concentrirte reine schweflige Säure getragen und damit in einer Flasche verschlossen, so verschwindet unter Freiwerden von Wärme die rothe Farbe des Oxyds und es bildet sich ein weisses Pulver, welches sich allmählig zu Boden setzt. Wenn man z. B. in eine Unze concentrirte schweflige Säure, in welcher sich ein Thermometer befindet und darin 18° C. anzeigt, eine halbe Unze fein geriebenes rothes Quecksilberoxyd bringt, so steigt das Thermometer sogleich von 18° bis auf 25,5° C. Wird die Flüssigkeit nach mehreren Minuten von dem weissen Pulver abfiltrirt, so entsteht darin durch Kali ein schwarzer und durch Kochsalz ein weisser Niederschlag, weshalb hier allerdings bei dem ersten Einwirken der schwefligen Säure, wie Herr v. Berzelius vorausgesagt hatte, etwas schwefelsaures Oxydul gebildet war; auch verhielt sich das weisse abgeschiedene Pulver grösstentheils wie basisch-schwefelsaures Quecksilberoxydul. Nach Zusatz einer grössern Quantität schwefliger Säure war die weisse Farbe des Pulvers etwas in's Graue übergegangen. Die von dem grauen Bodensatze abfiltrirte Flüssigkeit war sauer und enthielt freie schweflige Säure. Ausserdem wurde in der Flüssigkeit durch hydrothionsaures Ammoniak Quecksilber angezeigt, welches sich darin nun als schwefelsaures Oxyd und nicht mehr als Oxydul befand, denn die Flüssigkeit wurde durch Kochsalz nicht mehr getrübt.

Als die noch freie schweflige Säure enthaltende Flüssigkeit etwas erwärmt wurde, setzte sich ein graues, metallisch glänzendes Pulver ab und der Geruch der schwefligen Säure war nunmehr gänzlich verschwunden. Auch ohne Erwärmen setzt sich in der noch freie schweflige Säure enthaltenden Flüssigkeit nach einigen Tagen metallisches Quecksilber ab. Die von dem schwarzen Bodensatze abgegossene Flüssigkeit, welche keine schweflige Säure mehr enthielt, trübte sich beim fernern Abrauchen nicht mehr. Als sie aber, mit einer neuen Menge

schwefliger Säure versetzt, noch einmal erwärmt wurde, fiel das noch darin enthaltene Quecksilber schnell zu Boden und die vom grauen glänzenden Bodensatze abgegossene Flüssigkeit verhielt sich nun wie reine Schwefelsäure, ohne wahrnehmbare Spuren von Quecksilber.

Sehr auffallend ist die Veränderung, welche das rothe Quecksilberoxyd erleidet, wenn es mit schwefliger Säure übergossen und sogleich damit bis zum Kochen erhitzt wird; die ganze Menge des Oxyds wird dadurch sogleich in laufendes Quecksilber verwandelt und die nach dem Aufkochen filtrirte Flüssigkeit enthält kein Quecksilber mehr.

Man kann zwar das rothe Quecksilberoxyd unter Erneuerung von schwefliger Säure allmählig ohne Temperaturerhöhung gänzlich zu metallischem Quecksilber reduciren, allein eine vollkommene Reduction geht besser und sehr schnell von Statten, wenn man das rothe Quecksilberoxyd mit einem Ueberschusse von schwefliger Säure bis zum Kochpuncte derselben erwärmt; in diesem Falle befindet sich in der abgegossenen Flüssigkeit keine Spur von Quecksilber mehr.

Quecksilberoxydsalz. Wenn nun das rothe Quecksilberoxyd, namentlich bei einer Temperaturerhöhung, so leicht und schnell durch schweflige Säure vollkommen reducirt wird, so liess sich erwarten, dass dieser Fall auch eintreten dürfte, wenn das Oxyd an Säuren gebunden ist, was mich veranlasste, das Verhalten der schwefligen Säure auf Quecksilberoxydsalze zu untersuchen.

Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, mit schwefliger Säure versetzt, wird milchig, und es bildet sich ein weisser Niederschlag, welcher sich als schwefelsaures Oxydul verhält und durch Alkalien schwarz wird; durch einen grössern Zusatz von schwefliger Säure geht er aber allmählig in's Graue über. Nach 24 Stunden lag fein zertheiltes metallisches Quecksilber zu Boden, aber in der sich über demselben befindenden Flüssigkeit war noch Quecksilber aufgelöst, obgleich ein Ueberschuss von schwefliger Säure vorhanden war. Durch Aufkochen trübte sich die klare Flüssigkeit auf's Neue und es setzte sich die ganze darin enthaltene Menge Quecksilber im metallischen Zustande ab. Dem zufolge kann also die Reduction des in der Flüssigkeit enthaltenen, mit Salpetersäure verbundenen Queck-

silberoxyds durch schweflige Säure und mit Hülfe der Wärme ganz vollkommen herbeigeführt werden.

Den Uebergang vom Oxyd zum Oxydul konnte ich in der mit Ueberschuss von Säure versetzten Flüssigkeit nicht sogleich wahrnehmen; denn als ich die Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Kochsalz und dann mit schwefliger Säure versetzte, entstand selbst beim Aufkochen kein Calomel. Nach einigen Tagen bildete sich indessen in dem eben angegebenen Gemenge, welches in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt war, ein weisser Absatz, unauflöslich in Wasser, leicht sublimirbar, durch Kalkwasser so wie durch Ammoniak schwarz werdend und diesen beiden Substanzen Chlorwasserstoffsäure abtretend; es hatte sich also unter diesen Umständen nach einigen Tagen etwas Calomel gebildet.

Sobald das salpetersaure Quecksilberoxyd mit schwefliger Säure versetzt und der entstandene weisse Niederschlag durch einen Ueberschuss von Säure wieder verschwunden ist, so wird es, obgleich das Quecksilber noch nicht reducirt, durch Alkalien nicht mehr niedergeschlagen, ein Hinderniss, welches freilich durch einige andere Säuren auch noch hervorgebracht wird.

Salpetersaures Quecksilberoxydul. Wenn nun, wie wir gesehen haben, das salpetersaure Quecksilberoxyd durch schweflige Säure anfangs milchig und nicht sogleich reducirt, sondern zuerst zum Theil in schwefelsaures Oxydulsalz zurückgeführt wird, so entsteht hingegen in der Auflösung des salpetersauren Oxydulsalzes durch schweflige Säure sogleich ein schwarzgrauer Niederschlag. Es ist indessen selbst nach einigen Tagen noch nicht alles Quecksilber ausgefällt, obgleich sich ein Ueberschuss von schwefliger Säure in der Flüssigkeit befand. Durch ein gelindes Aufkochen konnten aber leicht die letzten Spuren von Quecksilber aus der Flüssigkeit reducirt werden.

Die schnelle und vollkommene Reduction des Quecksilbers findet überhaupt statt, wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, welche mit einer hinreichenden Menge von schwefliger Säure versetzt ist, bis zum Aufkochen der gemengten Flüssigkeit erwärmt.

Sublimat. Eine concentrirte Auflösung von Sublimat in Wasser, mit ihrem doppelten Volumen schwefliger Säure vermengt, bleibt bei der gewöhnlichen Temperatur eine Zeit lang

klar und fängt erst am andern Tage an, sich schwach zu trüben und einen weissen Bodensatz fallen zu lassen.

Sowie aber die gemengte Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt wird, so trübt sie sich bedeutend, wird ganz milchig, und es setzt sich ein weisser Niederschlag in grosser Menge zu Boden. Dieser Niederschlag wurde mit Wasser so lange gewaschen, bis sich kein Quecksilber mehr in der abgegossenen Flüssigkeit befand, und getrocknet. Derselbe wird durch Kalkwasser und Ammoniak schwarz, indem er ihnen Chlorwasserstoffsäure, aber keine Schwefelsäure ertheilt, ist vollkommen sublimirbar und verhält sich wie Calomel ohne Beimischung eines schwefelsauren Salzes.

Die durch Aufkochen des Sublimats mit schwefliger Säure entstandene, vom Calomel abfiltrirte Flüssigkeit enthielt noch Sublimat, obgleich ein Ueberschuss von schwefliger Säure vorhanden war. Durch einen neuen Zusatz von schwefliger Säure und wiederholtes Aufkochen gelangte ich endlich dahin, alles Quecksilber als Calomel abzuscheiden. Die vom letzten Bodensatze abgegossene Flüssigkeit liess beim Abdampfen keinen Sublimat mehr zurück, sondern nur Schwefelsäure.

Wenn man eine concentrirte Sublimatauflösung mit ihrem doppelten Volumen schwefliger Säure vermengt, so bringen die Alkalien, der Flüssigkeit im Ueberschusse hinzugesetzt, keinen Niederschlag mehr in derselben hervor; alles Quecksilber befindet sich in der nun sehr alkalischen Flüssigkeit aufgelöst.

Eben so wird eine mit concentrirter Essigsäure vermengte Sublimatauflösung durch einen Ueberschuss von kaustischem Kali nicht mehr gelb niedergeschlagen, sondern es entsteht nur allmählig eine weisse Trübung und in der filtrirten alkalischen Flüssigkeit befindet sich ebenfalls Quecksilberoxyd aufgelöst. Auch hat Mialhe *) ganz neuerlich gezeigt, dass eine mit Cyanwasserstoffsäure versetzte Sublimatauflösung durch Alkalien nicht mehr verändert wird, Umstände, welche bei toxikologischen Untersuchungen wohl zu berücksichtigen sein dürften.

Calomel. Wird fein geriebener Calomel mit schwefliger Säure in einer Flasche geschüttelt, so nimmt er nach einiger Zeit eine hellgraue Farbe an, indessen ist die Action von Seiten

---

*) *Journal de pharmacie, T. III. pag.* 223. Märzheft 1843.

der schwefligen Säure doch nicht so bedeutend, dass man hätte in dem Calomel Quecksilberkügelchen wahrnehmen können. Sobald man aber die schweflige Säure mit dem Calomel bis zum Kochen erhitzt, so wird er tief dunkelgrau, fast schwarz, und die davon abgegossene Flüssigkeit enthält ausser der Schwefelsäure auch Chlorwasserstoffsäure. Der schwarzgraue Bodensatz wurde noch dreimal mit einer neuen Menge schwefliger Säure gekocht, und in jeder der abgegossenen Flüssigkeiten befand sich freie Chlorwasserstoffsäure.

In dem langsam getrockneten schwarzen Bodensatze liessen sich indessen selbst mit bewaffnetem Auge keine Quecksilberkügelchen wahrnehmen. Beim Erhitzen in einer Glasröhre sublimirte sich Calomel nebst einer geringen Menge metallischen Quecksilbers, weshalb ich diesen schwarzen Rückstand nicht als ein einfaches Gemenge aus Calomel und Quecksilber, sondern als basisches Quecksilberchlorür betrachten möchte. Es ist demnach mit Schwierigkeiten verbunden, im Calomel eine vollkommene Reduction des Quecksilbers zu bewirken.

Da nun das unlöslichste aller Quecksilbersalze, der Calomel, durch schweflige Säure zum Theil reducirt wird, so liess sich erwarten, dass keins der übrigen Quecksilbersalze der schwefligen Säure gänzlich widerstehen würde; ich habe deshalb, um diese Reihe von Versuchen zu beschliessen, nur noch die Einwirkung der schwefligen Säure auf *Turpethum minerale* geprüft.

Turpethum minerale. Das gelbe, gut gewaschene und trockene basisch-schwefelsaure Quecksilberoxyd wurde in einer Flasche mit schwefliger Säure geschüttelt. Es löste sich grösstentheils darin auf und die Flüssigkeit wurde milchig. Sobald dieselbe aber bis zum Kochpuncte erhoben wurde, trübte sie sich stärker; das in derselben schwebende weisse Pulver (schwefelsaures Oxydul) wurde grau und legte sich schnell zu Boden; es verhielt sich ganz wie metallisches Quecksilber *). Die von dem metallischen Bodensatze abgegossene Flüssigkeit hinterliess beim Abrauchen nur concentrirte Schwefelsäure, ohne eine Spur von Quecksilber.

---

*) Enthält aber der Turpeth nur eine geringe Menge von Oxydulsalz, so entsteht bei der ersten Berührung mit schwefliger Säure sogleich ein schwarzer Niederschlag.

Da nun die Reduction des Quecksilberoxyds, so wie die der schwefelsauren und salpetersauren Oxyd- und Oxydulsalze, durch schweflige Säure mit Hülfe einer Temperaturerhöhung ganz vollkommen von Statten geht, so dürfte dieser Säure bei gerichtlichen Untersuchungen, wenn es sich darum handelt, die Menge des metallischen Quecksilbers aus schwefelsauren und salpetersauren Quecksilbersalzen genau anzugeben, vor der phosphorigen Säure der Vorzug einzuräumen sein, indem die Darstellung der phosphorigen Säure in grösserer Menge doch manche Schwierigkeiten darbietet, was mit der schwefligen Säure durchaus nicht der Fall ist.

Silberoxyd. Bei der so leichten Reducirbarkeit des Silberoxyds durch Wärme und auf andere Weise hatte ich erwartet, dass die Reduction desselben auch durch schweflige Säure schnell von Statten gehen würde, was sich aber durch den Versuch nicht ganz bestätigte.

Das noch feuchte, aus salpetersaurem Silber durch Kalkwasser gefällte Oxyd konnte durch schweflige Säure nur zum Theil reducirt werden, obgleich die Säure damit eine Zeit lang erwärmt wurde. In der vom Bodensatze abgegossenen Flüssigkeit war, des Ueberschusses von schwefliger Säure ungeachtet, schwefelsaures Silber enthalten.

Wird eine Auflösung von salpetersaurem Silber mit schwefliger Säure vermengt, so entsteht sogleich ein weisser Niederschlag, welcher beim Aufkochen der Flüssigkeit grau wird und sich schnell zu Boden senkt. Die dadurch klar gewordene Flüssigkeit wurde nach dem Abkühlen wieder milchig. In der abgegossenen klaren Flüssigkeit war noch salpetersaures Silber enthalten; auch trübte sie sich von Neuem durch die noch vorhandene überschüssige schweflige Säure.

Wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Silber, welche mit schwefliger Säure vermengt ist, in einer verschlossenen Flasche drei Tage stehen lässt, so wird die Flüssigkeit vollkommen klar, obgleich sie einen Ueberschuss von schwefliger Säure enthält. Beim Aufkochen derselben setzt sich noch Silber ab; in dem weiter abgerauchten Rückstande befand sich noch Silber in Auflösung. Es ist demnach sehr schwierig, selbst bei erhöhter Temperatur, das Silber aus dem salpetersauren Silber gänzlich zur metallischen Form zu reduciren. Ausserdem

ist das graue Pulver von metallischem Silber fast immer von etwas Schwefelsilber begleitet, weshalb die Art, das Silber durch schweflige Säure aus dem salpetersauren Salze zu reduciren, zur Darstellung des feinen Silbers nicht zu empfehlen ist, indem sie der Reduction vermittelst schwefelsauren Eisenoxyduls sehr nachsteht.

Das *Chlorsilber* lässt sich durch schweflige Säure nicht reduciren; es nahm wohl durch Erwärmen mit schwefliger Säure eine hellgraue Farbe an, aber eine eigentliche Reduction habe ich nicht wahrnehmen können.

Zinkoxyd, Antimonoxyd und Uranoxyd. Die Zinkblumen lassen sich durch schweflige Säure, selbst bei erhöhter Temperatur, nicht reduciren; sie lösen sich gänzlich in der Säure auf und der abgerauchte Rückstand, welcher sich in perlmutterartigen Schuppen darstellt, besteht grösstentheils aus schwefligsaurem Zinkoxyd mit etwas schwefelsaurem Zink.

Eben so wie das Zinkoxyd widerstehen auch das Antimonoxyd und das Uranoxyd der schwefligen Säure, nicht die leiseste Reduction der Oxyde liess sich wahrnehmen. In der sauren Flüssigkeit befand sich nur wenig Antimonoxyd aufgelöst, aber das Uranoxyd hatte sich gänzlich zu schwefligsaurem Uranoxyd umgebildet.

Kupferoxyd. Wenn man das geglühte schwarze Kupferoxyd mit schwefliger Säure übergiesst, so geht die Reduction zum Oxydul nur sehr langsam von Statten, indessen bildet sich doch nach 24 Stunden so viel Oxydulsalz in der Flüssigkeit, dass das Kali einen gelben Niederschlag darin hervorbringt; wird aber das schwarze Kupferoxyd mit der schwefligen Säure eine Zeit lang gekocht, so verändert es sich in ein braunrothes Pulver von Kupferoxydul.

Dass die Auflösung des schwefelsauren Kupfers, mit schwefliger Säure geschüttelt, zum Theil in Oxydulsalz übergeht, war mir wohl bekannt; die reducirende Action der schwefligen Säure ist aber viel auffallender auf eine Auflösung von essigsaurem Kupfer. Wird nämlich letztere mit ihrem gleichen Volumen schwefliger Säure vermengt, so nimmt sie sogleich eine smaragdgrüne Farbe an, und bei einem Ueberschusse von schwefliger Säure bringt das Kali in der Auflösung einen gelben Niederschlag hervor. Sowie aber die klare Flüssigkeit bis zum

Kochen erwärmt wird, so trübt sie sich und ein grosser Theil des Kupfers wird als braunrothes Kupferoxydul abgeschieden.

Wenn man zu einer concentrirten Auflösung von essigsaurem Kupfer tropfenweise und unter Umschütteln schweflige Säure, aber nicht im Ueberschusse hinzusetzt, so wird die blaue Flüssigkeit grün und es bildet sich ein gelber Niederschlag, welcher sich auf Zusatz von mehr schwefliger Säure wieder auflöst. Dieser gelbe Niederschlag verhielt sich bei näherer Untersuchung wie Kupferoxydulhydrat.

Eisenoxyd. Das rothe geglühte Eisenoxyd lässt sich durch schweflige Säure nicht auf einen niedern Zustand der Oxydation zurückführen, was indessen mit den Eisenoxydsalzen sehr leicht von Statten geht; namentlich wird das essigsaure Eisenoxyd, wenn man es eine Zeit lang mit schwefliger Säure schüttelt oder damit erwärmt, gänzlich in Oxydulsalz umgewandelt.

Molybdänsäure. Die geglühte Molybdänsäure, so wie das in der Natur vorkommende molybdänsaure Blei, werden durch schweflige Säure nicht merklich reducirt; nur wenn man das fein gepulverte molybdänsaure Blei mit schwefliger Säure bis zur Trockne abdampft, so zeigen sich einige indigoblaue Puncte, was aber wohl von der aus der schwefligen Säure entstandenen Schwefelsäure herrühren mag, welche bekanntlich bei erhöhter Temperatur die Molybdänsäure reducirt.

Vermengt man aber eine Auflösung von basisch-molybdänsaurem Kali mit einem Ueberschusse von schwefliger Säure, so nimmt die Flüssigkeit nach Verlauf von 24 Stunden eine blaue Farbe an. Wird indessen eine Auflösung von basisch-molybdänsaurem Kali mit einem Ueberschusse von schwefliger Säure bis zum Kochen erhitzt, so wird die Flüssigkeit indigoblau. Die auf diese Weise entstandene blaue Molybdänsäure wird durch einen Zusatz von salpetriger Säure wieder auf die vollkommen farblose Molybdänsäure zurückgeführt.

Von der Reduction der Chromsäure, Arseniksäure und Mangansäure vermittelst schwefliger Säure habe ich nichts zu erwähnen, indem das Verhalten dieser Säure zu den genannten Verbindungen hinreichend bekannt ist.

Schluss.

Es ergiebt sich aus den mitgetheilten Versuchen:

1) Dass das rothe Quecksilberoxyd durch schweflige Säure mit Hülfe der Wärme vollkommen reducirt wird.

2) Dass das salpetersaure Quecksilberoxyd zwar langsam durch schweflige Säure, aber beim Erwärmen doch gänzlich reducirt wird. Eben so und noch schneller geht die Reduction des salpetersauren Quecksilberoxyduls vor sich.

3) Dass der Sublimat unter den angegebenen Bedingungen nur bis auf Calomel zurückgeführt wird und dass eine Auflösung des Sublimats, wenn sie mit schwefliger Säure oder Essigsäure versetzt ist, durch einen Ueberschuss von kaustischem Kali nicht mehr gelb niedergeschlagen wird.

4) Dass der sublimirte Calomel durch schweflige Säure nur sehr schwierig reducirbar ist, während das basisch-schwefelsaure Quecksilberoxyd durch schweflige Säure gänzlich reducirt wird.

5) Dass das Silberoxyd durch schweflige Säure nicht vollkommen reducirbar ist, was auch von der Auflösung des salpetersauren Silbers gesagt werden muss.

6) Dass die Oxyde von Zink, Antimon und Uran durch schweflige Säure nicht zu reduciren sind.

7) Dass sich das geglühte schwarze Kupferoxyd durch schweflige Säure auf rothes Oxydul reducirt, dass aber das essigsaure Kupfer ohne Temperaturerhöhung auf das Oxydulsalz zurückgeführt wird; beim Aufkochen des essigsauren Kupfers mit schwefliger Säure wird sogleich eine grosse Menge von Kupferoxydul gebildet und ausgeschieden.

8) Dass das geglühte rothe Eisenoxyd der schwefligen Säure keinen Sauerstoff abgiebt, dass hingegen das essigsaure Eisenoxyd dadurch schnell auf Oxydulsalz zurückgeführt wird.

9) Endlich dass die geglühte Molybdänsäure durch schweflige Säure nicht reducirbar ist, dass aber das molybdänsaure Kali zu einer niedern Oxydationsstufe, der blauen Verbindung, zurückgeführt wird.

XLII.

Ueber die Analyse der Sauerstoffverbindungen des Schwefels.

Von

M. J. FORDOS und A. GÉLIS.

(Compt. rend. T. XVI.)

Die Untersuchung von Mischungen der Sauerstoffverbindungen des Schwefels bietet bei dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft grosse Schwierigkeiten dar. Der Chemiker ist noch im Stande, sie zu erkennen und zu bestimmen, wenn nur zwei dieser Verbindungen mit einander gemengt sind; aber die bekannten Methoden sind durchaus ungenügend, sobald eine grössere Anzahl derselben in einer Flüssigkeit zusammen sich befindet. Die Untersuchungen der neueren Zeit, da sie die Zahl dieser Verbindungen bis zu sechs vermehrt haben, haben die Schwierigkeiten noch grösser gemacht, aber zugleich haben sie die Aufmerksamkeit auf einige Eigenschaften dieser Körper hingezogen, welche hinsichtlich der Analyse von der grössten Wichtigkeit sind.

So vermögen wir jetzt durch die verschiedene Einwirkung des Chlors und Jods auf diese Säuren eine Flüssigkeit mit Genauigkeit zu analysiren, welche bis zu fünf dieser Verbindungen enthält. Obgleich diess verschiedenartige Verhalten grösstentheils den Chemikern bekannt ist, so halten wir es doch für zweckmässig, dasselbe hier zu wiederholen, da es der analytischen Methode, welche wir beschreiben wollen, zum Grunde liegt.

Das Chlor und das Jod wirken durchaus nicht auf die Schwefelsäure und die Unterschwefelsäure, im Gegentheile verwandeln sie die schweflige Säure schnell in Schwefelsäure; das Wasser wird hierbei zersetzt, und für jedes Aequivalent der Schwefelsäure, welche sich bildet, wird ein Aequivalent Chlor oder Jod absorbirt und ein Aequivalent Chlorwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure gebildet.

Das Chlor und das Jod verhalten sich gegen die drei übrigen Säuren des Schwefels auf eine ganz andere Weise, und wir sind genöthigt, hier in einige Details einzugehen.

Wenn man einen Strom von Chlorgas in die Auflösung eines unterschwefligsauren Salzes leitet, so sind die Erscheinungen je nach dem Grade der Concentration der Flüssigkeiten ver-

schieden; in einer concentrirten Auflösung ist die Einwirkung sehr complicirter Art; ausser Schwefel, schwefliger Säure und Schwefelsäure bildet sich ein gelbes Liquidum auf dem Boden des Gefässes, welches alle Charaktere des Chlorschwefels besitzt. In einer verdünnten Flüssigkeit bildet sich dieser letztere Körper nicht; aber so verdünnt dieselbe auch sei, so scheidet sich doch immer Schwefel aus, während sich zu gleicher Zeit schweflige Säure entwickelt.

Das Chlor, wenn es sich in einer verdünnten Auflösung des Langlois'schen Salzes oder eines doppelt-schwefelunterschwefelsauren Salzes auflöst, verwandelt leicht allen Schwefel in Schwefelsäure; aber die Menge des hinzugesetzten Wassers muss ziemlich beträchtlich sein, denn eine concentrirte Auflösung würde auch noch Chlorschwefel geben.

Das Jod ist ohne alle Einwirkung auf die unterschwefelsauren Verbindungen; dagegen ist die Art, wie es sich gegen die unterschwefligsauren Salze verhält, merkwürdig. Wir haben bemerkt, dass 1 Aeq. des Salzes genau $^1/_2$ Aeq. Jod absorbirt, ohne dass sich hierbei schweflige Säure oder Schwefelsäure oder Schwefel bildete, sondern dass das Resultat dieser Einwirkung ein Jodür und ein doppelt-schwefelunterschwefelsaures Salz ist.

Diess Verhalten ist nun leicht in Anwendung zu bringen, entweder bei der Analyse von Mischungen oder bei der einzelner Verbindungen.

Nehmen wir eine sehr zusammengesetzte Mischung an, so können wir in einer und derselben Flüssigkeit haben: ein schwefelsaures, ein schwefligsaures, ein unterschwefligsaures, ein unterschwefelsaures und ein doppelt-schwefelunterschwefelsaures Salz. Bei der Untersuchung dieser Auflösung müssen wir auf folgende Art verfahren.

Man theile die Flüssigkeit in 4 gleiche Portionen.

Die erste Portion. Diese wird dazu dienen, um die Menge der Schwefelsäure zu bestimmen; zu diesem Zwecke setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum im Ueberschusse hinzu, sammelt den Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn auf demselben aus*), anfangs mit kochendem destillirtem Wasser, nach-

*) Wenn man die Auflösung vor der Behandlung mit Chlorbaryum sauer macht, so erhält man ein zu grosses Gewicht an schwefelsaurem Baryt; der Ueberschuss kann selbst mehrere Centigrammen be-

her mit Wasser, welches mit etwas Chlorwasserstoffsäure versetzt ist; zuletzt braucht man den Niederschlag nur zu trocknen und zu wägen.

Die zweite Portion. Diese behandelt man mit Jod, aber vorher muss man einige Grammen kohlensaurer Magnesia hinzufügen, weil es sonst unmöglich sein würde, die Analyse genau auszuführen. Die Flüssigkeit nämlich enthält eine schwefligsaure Verbindung; diese verwandelt sich durch Aufnahme von Sauerstoff aus dem Wasser in eine schwefelsaure Verbindung, aber zu gleicher Zeit bildet sich auch Jodwasserstoffsäure; wenn diese Säure nicht im Augenblicke ihres Entstehens eine Base zu ihrer Sättigung vorfindet, so wird sie auf den noch unzersetzten Theil des schwefligsauren oder des unterschwefligsauren Salzes, welches die Flüssigkeit gleichfalls enthält, einwirken und so einen Verlust von schwefliger Säure und einen Niederschlag von Schwefel bewirken. Durch die Gegenwart der kohlensauren Magnesia wird diess Alles verhindert; dieselbe absorbirt selbst kein Jod und es wird von den Säuren leichter zersetzt als die schwefligsauren Salze.

Wenn die so behandelte Flüssigkeit mit Jod gesättigt ist, so bemerkt man sich genau die Menge des angewandten Jods; darauf bestimmt man wiederum vermittelst Chlorbaryum die Menge der in der Flüssigkeit enthaltenen Schwefelsäure. Das Gewicht des erhaltenen schwefelsauren Baryts wird grösser sein als bei dem ersten Versuch; diese Gewichtszunahme dient dazu, die Menge der schwefligen Säure so wie die des Jods auszumitteln, welche man hat anwenden müssen, um die schweflige Säure in Schwefelsäure zu verwandeln.

Wenn man bis zu diesem Puncte gelangt ist, so wird man leicht, ohne wieder eine andere Operation vorzunehmen, sich alle die Elemente, welche nothwendig sind zur Bestimmung der Menge der unterschwefligen Säure, durch eine einfache Subtraction verschaffen können. Man zieht nämlich von dem ganzen Gewichte des angewandten Jods die Menge ab, welche dazu diente, um die schweflige Säure in Schwefelsäure zu verwandeln; was übrig bleibt, wird von der unterschwefligen Säure absorbirt

tragen; er rührt wahrscheinlich her von der theilweisen Oxydation der schwefligen Säure in dem Augenblicke, wo dieselbe sich aus ihren Verbindungen ausscheidet.

worden sein. Man weiss ferner, dass 2 Aeq. dieser Säure 1 Aeq. Jod absorbiren.

Um die Flüssigkeit mit Jod zu sättigen, kann man sich einer graduirten alkoholischen Auflösung bedienen, oder auch zu der Flüssigkeit nach und nach kleine Stücke Jod hinzufügen, welche man aus einem Gläschen nimmt, dessen Gewicht man vorher genau bestimmt hat. Die Auflösung geht rasch von Statten und es ist leicht, den Punct der Sättigung zu treffen. Man muss sogleich mit dem Zusetzen von Jod aufhören, wenn die Flüssigkeit etwas gelb zu werden anfängt. Die Farbenveränderung ist sehr plötzlich, und es ist durchaus unnöthig, zu der Flüssigkeit Stärke oder irgend einen andern fremden Körper hinzuzufügen.

Die dritte Portion. Dieser Theil der Flüssigkeit dient zu der Bestimmung der Doppelt-schwefelunterschwefelsäure; man behandelt dieselbe mit Jod bis zur Sättigung, indem man dieselben Vorsichtsmaassregeln wie bei der vorhergehenden beobachtet, aber ohne dass man nöthig hat, das Gewicht des angewandten Reagens zu berechnen. Das Jod bildet, wie wir schon gesagt haben, ein schwefelsaures Salz auf Kosten des schwefligsauren und ein doppelt-schwefelunterschwefelsaures auf Kosten des unterschwefligsauren; die Menge desselben wird sich also zu der schon in der Flüssigkeit enthaltenen hinzufügen. Hierauf setzt man zu der zu analysirenden Salzauflösung ungefähr 100 Theile Wasser und leitet dann in dieselbe einen Strom von Chlorgas. Das Gas wird nun allen Schwefel des doppelt-schwefelunterschwefelsauren Salzes in Schwefelsäure verwandeln, ohne auf den des gewöhnlichen unterschwefelsauren Salzes einzuwirken. Wenn die Sättigung vollendet ist, so setzt man zu der Flüssigkeit Chlorbaryum. Das Gewicht des schwefelsauren Baryts, welches man erhält, giebt uns nun den Schwefel des schwefelsauren, schwefligsauren, unterschwefligsauren und des doppelt-schwefelunterschwefelsauren Salzes. Da die mit der ersten und zweiten Portion der Flüssigkeit vorgenommenen Operationen die Menge des in den drei ersteren enthaltenen Schwefels nachgewiesen haben, so wird der gefundene Unterschied beider Gewichte dazu dienen, die Menge des in dem letztern enthaltenen Schwefels und also sein Totalgewicht zu bestimmen.

Es ist kaum nöthig, zu bemerken, dass man zum Auswaschen des bei der angeführten Operation erhaltenen schwefelsauren Baryts kochendes destillirtes Wasser anwenden und das Auswaschen auch eine lange Zeit hindurch fortsetzen muss, weil dieses Salz oft mit vielem jodsaurem Baryt vermischt ist, welcher sich in Folge der Einwirkung des Chlors auf die in der Flüssigkeit vorhandenen Jodüre gebildet hat, und dieses jodsaure Salz ist sehr schwer in Wasser löslich. Wenn das Auswaschen nicht hinreichend gewesen ist, so wird man beim Glühen des Niederschlages die Entwickelung von violetten Dämpfen wahrnehmen, welche die Gegenwart der jodsauren Verbindung anzeigen; die Baryterde bleibt dann bei dem Rückstande und kann leicht mit Hülfe schwacher Chlorwasserstoffsäure abgeschieden werden.

Die vierte Portion. Es ist nur noch übrig, die Unterschwefelsäure zu bestimmen. Man sieht, dass es, um die Menge der letzten Säure kennen zu lernen, nur nöthig ist, das Totalgewicht des Schwefels zu kennen; denn dann, nachdem man den vier anderen Säuren, was ihnen zukommt, zugerechnet hat, wird das, was übrig bleibt, der Unterschwefelsäure angehören.

Aber die Bestimmung dieser ganzen Menge des Schwefels bietet einige Schwierigkeiten dar. Die Verwandlung der niedrigeren Schwefelverbindungen in schwefelsaure ist ziemlich leicht zu bewirken, wenn man gut getrocknete Substanzen anwendet, aber dagegen beinahe unmöglich, den Verlust an Schwefel ganz zu vermeiden, wenn man mit Auflösungen operirt. Selbst die concentrirteste Salpetersäure und Königswasser lassen immer etwas schweflige Säure entweichen. Man empfiehlt dazu das Chlor, aber dieses Reagens ist auch nicht sicherer, wenn man dasselbe auf die Auflösung eines unterschwefligsauren Salzes einwirken lässt; gleich beim Anfange der Operation fällt so fein zertheilter Schwefel nieder, dass man ihn oft nicht einmal auf dem Filter sammeln und ihn durchaus nicht wieder auflösen kann; ferner haben wir bemerkt, dass das Chlor die Unterschwefelsäure bei der gewöhnlichen Temperatur nicht in Schwefelsäure zu verwandeln im Stande ist.

Wenn man also Flüssigkeiten zu analysiren hat, welche nicht bis zur Trockenheit abgedampft werden können, ohne sich zu zersetzen und ohne gasförmige Schwefelverbindungen

zu verlieren, so muss man zu den Flüssigkeiten eine kleine Menge von kaustischem Natron hinzusetzen, welches die schwefelhaltigen Gase zurückhält und so die Abdunstung zulässt. Was den festen Rückstand betrifft, so kann man hierin die ganze Menge des Schwefels bestimmen; man braucht denselben nur auf die gewöhnliche Art mit Salpetersäure zu behandeln.

Wir haben hier eine sehr zusammengesetzte Mischung angenommen, aber glücklicher Weise begegnet man selten einem Falle dieser Art. Man sieht leicht, dass man die angeführte Methode modificiren muss je nach der Auflösung, welche man zu untersuchen hat.

Wenn die Flüssigkeit statt eines doppeltschwefelunterschwefelsauren Salzes die Langlois'sche Säure enthält, so hat man auf keine Weise nöthig, etwas an diesen Operationen zu ändern.

XLIII.

Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf die Metalle.

Von

M. J. FORDOS und A. GÉLIS.

(Compt. rend. T. XVI.)

Wir haben uns vorgenommen, nach und nach alle die Umstände zu studiren, unter welchen die unterschwefligsauren und die ihnen analogen Verbindungen entstehen, und wir haben angefangen mit der Untersuchung über die Einwirkung der schwefligen Säure auf die Metalle. Diese Einwirkung ist in mehr als einer Hinsicht interessant; denn nicht allein bilden sich bei derselben sehr verschiedenartige Sauerstoffverbindungen des Schwefels, sondern dieselbe bietet ausserdem noch merkwürdige Erscheinungen dar, welche die schweflige Säure beinahe von allen anderen Säuren zu unterscheiden scheinen. Wenn man nämlich eine verdünnte Säure auf einen einfachen metallischen Körper, welcher die Eigenschaft hat, das Wasser zu zersetzen, einwirken lässt, so giebt gewöhnlich diese Flüssigkeit den zur Oxydation des Metalles nothwendigen Sauerstoff

her; die schweflige Säure scheint von diesem allgemeinen Gesetze eine Ausnahme zu machen und auf Eisen, Zink u. s. w. einzuwirken, ohne dass die Elemente des Wassers bei dieser Einwirkung eine Rolle spielen.

Wir haben in dieser Abhandlung zu zeigen versucht, dass die beobachteten Differenzen immer daher rühren, dass zu der Haupteinwirkung noch secundäre Reactionen hinzutreten, deren Vorhandensein oft schwer zu erklären ist, dass alle Säuren auf die Metalle der drei ersten (Thénard'schen) Abtheilungen auf gleiche Weise wirken, und um diese Einwirkung allgemeiner betrachten zu können, sind wir genöthigt gewesen, einen Augenblick die Verbindungen des Schwefels zu verlassen, um von diesem Gesichtspuncte aus auch das Verhalten einiger anderer Säuren, nämlich der Salpetersäure und der Chlorsäure, gegen die metallischen Substanzen zu untersuchen.

Die Wirkung der schwefligen Säure auf die Metalle hat schon die Aufmerksamkeit einer grossen Menge von Beobachtern erregt. Berthollet bemerkte zuerst ihre Einwirkung auf das Eisen; er sah, dass die Auflösung ohne eine Gasentwickelung vor sich ging. Später bestätigten Fourcroy und Vauquelin seine Beobachtung und dehnten dieselbe auch auf das Zink und das Zinn aus. Diese beiden Chemiker stellten noch das allgemeine Gesetz auf, dass, wenn die schweflige Säure auf ein Metall einwirkt, sich immer zwei Salze bilden, ein schwefligsaures und ein unterschwefligsaures. Ungeachtet der Resultate dieser Chemiker und obgleich auch Gay-Lussac und Pelouze ihrer Ansicht beistimmten, so vermuthen doch alle die chemischen Schriften, welche in der neuern Zeit veröffentlicht worden sind, wenn sie auch hinzufügen, dass dieser Gegenstand eine neue Untersuchung erfordere, — dass sich hierbei nur allein ein unterschwefligsaures Salz bilde, nämlich:

$$Fe + SO_2 = FeO, SO.$$

Dumas glaubt, es sei besser, die Bildung eines sauren schwefelsauren Schwefelmetalles anzunehmen.

Persoz, welcher die Existenz der basisch-unterschwefligsauren Salze als erwiesen annimmt, MO, SO, glaubt, dass die schweflige Säure sich direct mit dem Metalle verbinde nach Art eines einfachen Körpers und ohne sich zu zersetzen.

In allen diesen Formeln kommt niemals Wasser vor. Die Resultate, welche wir erhalten haben, sind weit entfernt, alle diese Hypothesen zu bestätigen, und folgende kurze Auseinandersetzung wird hinreichen, um eine Idee zu geben von dem Gegenstande, welchen wir zu beleuchten versucht haben.

Wir haben das Verhalten der schwefligen Säure zu den Metallen der drei ersten Ordnungen untersucht, welche wir uns haben verschaffen können, nämlich: Zink, Eisen, Zinn, Nickel, Cadmium, Kalium und Natrium.

Wenn man etwas Kalium in eine wässerige Auflösung der schwefligen Säure wirft, so verhält sich dieses Metall wie im reinen Wasser; es verbrennt an der Oberfläche der Flüssigkeit und es bildet sich Kali, welches sich mit der schwefligen Säure verbindet.

Aber wenn man die im Wasser aufgelöste schweflige Säure mit Legirungen, welche Kalium enthalten, zum Beispiel mit Kaliumamalgam behandelt, so findet die Auflösung des Metalles im Grunde der Flüssigkeit statt; es entwickelt sich noch etwas Wasserstoffgas, ohne Zweifel wegen der Schnelligkeit der Wasserzersetzung, aber es bildet sich ausserdem das schwefligsaure und unterschwefligsaure Kali.

Das Natrium verhält sich eben so wie das Kalium. Das Zink hat uns die schon von Fourcroy und Vauquelin erhaltenen Resultate geliefert, das heisst zwei Salze, ein schwefligsaures und ein unterschwefligsaures. Jene Chemiker haben diese Verbindungen nicht analysirt; wir haben es gethan.

Das schwefligsaure Zinkoxyd ist wenig löslich in Wasser; es hat die Formel:

$$ZnO, SO_2 + 2H_2O.$$

Das unterschwefligsaure enthält 2 Aeq. Schwefel auf 1 Aeq. des Metalles, nämlich ZnO, S_2O_2. Es ist also kein basischunterschwefligsaures Salz, wie man geglaubt hat; aber wir haben sein Krystallisationswasser nicht bestimmen können, weil es unmöglich ist, dasselbe im festen Zustande zu erhalten. Es zersetzt sich mit der grössten Leichtigkeit, und die Untersuchung der Art seiner Zersetzung hat uns merkwürdige Resultate geliefert.

Die Auflösung des unterschwefligsauren Zinkoxyds ist farblos, klar und ohne Geruch; durch absoluten Alkohol wird in

derselben kein Niederschlag hervorgebracht; aber wenn man das Salz krystallisirt zu erhalten sucht, indem man die Flüssigkeit in den luftleeren Raum bringt, oder indem man sie der freiwilligen Verdunstung überlässt, so kommt man zu einem Grade der Concentration, wo die Auflösung sich trübt; es bildet sich ein weisser Niederschlag von Schwefelzink und die Flüssigkeit enthält einfach geschwefeltes unterschwefelsaures Zinkoxyd (*hyposulfate monosulfuré de zinc*). Diese Zersetzung, welche einer grossen Anzahl von unterschwefligsauren Verbindungen eigen ist, erklärt sich völlig durch folgende Gleichung:

$$2(ZnO, S_2O_2) = ZnS + ZnO, S_3O_5.$$

Das einfach geschwefelte unterschwefelsaure Zinkoxyd ist selbst eine sehr unbeständige Verbindung, die geringste Temperaturerhöhung zersetzt es; auch das unterschwefligsaure Zinkoxyd, zur Trockenheit abgedampft, giebt als Endresultat Schwefelzink, Schwefel, schwefelsaures Zinkoxyd und schweflige Säure, welche sich verflüchtigt.

Das Eisen löst sich in der schwefligen Säure rasch auf und giebt zu Anfang Krystalle von schwefligsaurem Eisenoxydul $SO_2 FeO, 3H_2O$. Wenn man fortfährt, die Flüssigkeit im luftleeren Raume der Verdampfung zu überlassen, so erhält man zuweilen Krystalle der unterschwefligsauren Verbindung; aber öfter und ohne dass man einen erheblichen Unterschied in der Art des angewandten Verfahrens hätte wahrnehmen können, enthält die Flüssigkeit ein Gemenge von unterschwefligsaurem und von sehr unbeständigem geschwefeltem unterschwefelsaurem Eisenoxydul, welches sich bei der Concentration in Schwefel, schweflige Säure und in schwefelsaures Salz zersetzt.

Das Nickel giebt eine schwefligsaure und eine unterschwefligsaure Verbindung; das schwefligsaure Nickeloxyd hat die Zusammensetzung:

$$NiO, SO_2, 6H_2O.$$

Als wir in unserer Untersuchung bis hierher gekommen waren, schien es uns sehr wahrscheinlich, dass das von Fourcroy und Vauquelin aufgestellte Gesetz allgemeine Bestätigung finden würde, und dass das Zinn und Cadmium uns eben so wie die oben angeführten Metalle ein schwefligsaures und ein unterschwefligsaures Salz geben würden. Aber obgleich alle Analogie zu Gunsten dieser Meinung sprach (denn welches

Metall gleicht dem Zink wohl mehr als das Cadmium?), so haben wir dennoch Resultate erhalten, welche auf eine auffallende Weise derselben widersprechen.

Die schweflige Säure löst das Cadmium noch ohne Gasentwickelung auf, aber ausser der schwefligsauren Verbindung erhält man gleich zu Anfang der Operation eine grosse Menge Schwefelcadmium.

Das Zinn giebt dieselben Resultate.

Woher erklärt sich nun dieses so verschiedene Verhalten?

In dem einen Falle bildet sich ein schwefligsaures und ein unterschwefligsaures Salz, in dem andern ein schwefligsaures Salz und ein Schwefelmetall. Obgleich jedes dieser Resultate sich durch sehr einfache Formeln ausdrücken lässt, so kann man dieselben doch nicht sich erklären, ohne dass man eine Mitwirkung des Wassers annimmt, wenigstens müsste man sonst die chemische Analogie, deren Gültigkeit tausend Beispiele bewiesen haben, ganz ausser Betracht lassen. Wenn man im Gegentheile annimmt, dass die schweflige Säure ganz wie eine andere Säure wirkt, wie die Schwefelsäure zum Beispiel, so erklären sich alle diese Erscheinungen von selbst. Man muss nur sich einer wohlbekannten Eigenschaft des Schwefelwasserstoffes erinnern, nämlich dass gewisse metallische Auflösungen immer durch denselben präcipitirt werden, während diess bei anderen niemals der Fall ist, wenn die Flüssigkeit sauer ist, und unter den Umständen, unter welchen wir operirt haben, ist immer ein grosser Ueberschuss an schwefliger Säure vorhanden gewesen. Bei dieser Annahme können wir alle Erscheinungen mit Leichtigkeit erklären. Sobald Wasser, schweflige Säure und Zink mit einander in Berührung kommen, wird das Wasser zersetzt; es bildet sich ein schwefligsaures Salz und Wasserstoff wird frei; dieser Wasserstoff begegnet im Augenblicke seines Entstehens der schwefligen Säure; wir haben ferner in einer andern Abhandlung, die im Jahre 1841 veröffentlicht wurde, bewiesen, dass unter diesen Umständen die schweflige Säure reducirt wird und dass Schwefelwasserstoff das Product dieser Reduction ist. Was geschieht nun weiter? Wenn das in der Flüssigkeit enthaltene schwefligsaure Metalloxyd als Schwefelmetall bei Gegenwart einer Säure durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen werden kann, so wird dieses geschehen und der Ueberschuss

des schwefligsauren Oxyds in der Flüssigkeit noch aufgelöst bleiben. Dieses ist offenbar eben das, was wir beim Cadmium und beim Zinn beobachtet haben. Wenn nun dagegen die Schwefelwasserstoffsäure nicht einwirkt auf die Metalllösung, in welcher sie entstanden ist, so werden bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses der schwefligen Säure diese beiden Gase sich gegenseitig zersetzen; es bildet sich Wasser und Schwefel, aber dieser Schwefel kann nicht sich niederschlagen, denn er trifft sogleich ein schwefligsaures Salz, welches bereit ist, ihn aufzulösen, um eine unterschwefligsaure oder eine schwefel-unterschwefelsaure Verbindung zu bilden. Von dieser Art sind auch wirklich die Resultate, welche wir bei der Behandlung des Zinks, Eisens, Nickels und der alkalischen Metalle mit schwefliger Säure erhalten haben.

Bei dieser Annahme erklären sich nicht allein die Haupterscheinungen, sondern auch vollständig alle die secundären Resultate, auf welche wir in unserer Abhandlung aufmerksam gemacht haben.

Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf die Metalle der drei ersten Abtheilungen tritt gleichfalls eine Wasserzersetzung ein. Kuhlmann hat es für die Metalle der dritten Abtheilung bewiesen; der Wasserstoff, anstatt zu entweichen, bleibt in der Flüssigkeit als Ammoniak zurück; er hat dieselbe Ansicht auch für die Metalle der Alkalien aufgestellt, aber er hat es nicht durch Versuche beweisen können, was er der hohen Temperatur zuschreibt, die sich während der Einwirkung erzeugt. Wir sind so glücklich, die Richtigkeit dieser Ansicht nachweisen zu können. Es ist nämlich nur nöthig, um bei Anwendung von Kalium und Natrium Ammoniak zu erhalten, dass man diese Metalle mit Quecksilber amalgamirt; das Amalgam wird von der Salpetersäure angegriffen, ohne dass eine zu beträchtliche Hitze entsteht. Wenn das Quecksilber für sich allein mit Salpetersäure behandelt wird, bildet sich kein Ammoniak, zum Beweise, dass das, welches man bei Anwendung des Amalgams erhält, nur durch den Einfluss des alkalischen Metalles sich erzeugen kann.

Man kann auch Zinn in Salpetersäure auflösen, ohne dass irgend ein Gas sich entwickelt; aber wenn etwas sich verflüchtigt, so haben wir gefunden, gegen die gewöhnliche Meinung,

dass dasselbe um so stickstoffhaltiger ist, je weniger lebhaft die Einwirkung ist.

Die Chlorsäure ist mit Unrecht unter die Säuren gestellt worden, welche die Metalle unter Wasserstoffgasentwickelung auflösen; die Menge des Wasserstoffgases, welche bei der Behandlung des Eisens mit derselben frei wird, ist beinahe gleich Null; sie ist sehr unbedeutend beim Zink und noch unbedeutender, wenn die Auflösung langsamer von Statten geht. Ein sehr einfacher Versuch setzt die stattfindende Reduction der Chlorsäure ausser Zweifel; wenn man ein Gemenge macht von Schwefelsäure, Wasser und chlorsaurem Kali, welches durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt wird, so ist es hinreichend, um einen bedeutenden Niederschlag von Chlorsilber zu erhalten, wenn man nur wenige Augenblicke eine Zinklamelle in die Flüssigkeit hineintaucht.

XLIV.

Einige neue organische Säuren, welche Chrom enthalten.

Von

MALAGUTI.

(Compt. rend. T. XVI.)

Die bisherigen Resultate meiner Arbeit über die Chromsäuren lassen sich in folgenden zwei Sätzen kurz zusammenfassen:

1) Das Chromoxyd, und wahrscheinlich alle Oxyde mit derselben Formel, bilden, wenn sie sich mit organischen Säuren verbinden, keinesweges Salze, sondern wirkliche Säuren;

2) das Chromoxyd, wenn es sich im *stat. nasc.* mit gewissen Säuren unter dem Einflusse desoxydirender Körper verbindet, kann die Stelle von 4 Aequivalenten Wasserstoff einnehmen, welche als Wasser ausgeschieden werden.

Folgende Beispiele dienen zur Unterstützung dieser zwei Behauptungen:

Zweifach-chromsaures Kali und Oxalsäure,

$C_8O_{12}Cr_2O_3 + KO + 8H_2O$ = chromoxalsaures Kali.

Zweifach-chromsaures Kali und Citronensäure,

$C_{12}H_{12}O_{12}Cr_2O_3 + KO + 3H_2O$ = chromcitronensaures Kali.

Zweifach-chromsaures Kali und Weinsteinsäure,

$C_8H_8O_{10}Cr_2O_3 + KO + 7H_2O$ = chromweinsaures Kali.

Zweifach-chromsaures Kali und Schleimsäure,

$C_{12}H_8O_{14}Cr_2O_3 + KO + 7H_2O$ = chromschleimsaures Kali

Alle diese neuen Salze, wenn man sie einer doppelten Zersetzung unterwirft, vertauschen ihre Basen gegen neue Basen; aber das Chromoxyd und die Säure sind unzertrennbar, und diese Verbindungen können mit den den Säuren eigenthümlichen Eigenschaften isolirt werden.

Wenn ich mich nicht irre, so scheint die Thatsache, dass ein Molecül Chromoxyd 4 Molecüle Wasserstoff ersetzt, anzuzeigen, dass ein Aequivalent des Chroms das Doppelte ist von dem, welches man gewöhnlich annimmt, und dass in Folge dessen die Formel des Chromoxyds CrO_3 ist und die der Chromsäure = CrO_6. Wenn diess sich so verhält, so wird das Eisenoxyd = FeO_3 und also das Eisenoxydul = FeO_2, und alle die mit dem Eisenoxydul isomorphen Oxyde verändern ihre Formel in demselben Sinne.

In der ersten meiner obigen Behauptungen sage ich, dass die Oxyde, welche dieselbe Formel wie das Chromoxyd haben, auch mit ihm dieselben Eigenschaften theilen. Zu dieser Idee bin ich gelangt durch Beobachtung der Reactionen des Antimon- und des Eisen-Brechweinsteines, welche den Reactionen meiner Chromsalze sehr ähnlich sind. So kann man auch in der That durch doppelte Zersetzung Brechweinstein des Bleies und des Silbers bereiten und zwar so, dass die Base des Brechweinsteines durch eine andere Base ersetzt wird, ohne das Antimonoxyd aus seiner Stelle zu rücken. Wenn man eine Säure auf den Eisen-Brechweinstein giesst, so entsteht ein Niederschlag von weinsteinsaurem Eisenoxyd, welches, indem es die Rolle einer Säure spielt, von einer stärkern Säure aus seinen Verbindungen ausgetrieben wird. Der Antimon-Brechweinstein verhält sich beinahe ganz eben so.

Es scheint mir, dass, wenn man den Antimon-Brechweinstein als eine Verbindung der Antimonweinsteinsäure betrachtet, man überhaupt ein genügendes Licht über die Constitution der

Brechweinsteine verbreitet. Die Brechweinsteine von Arsenik, Bor, Eisen u. s. w. werden dann bor-, arsenik-, eisenweinsteinsaure Salze.

Ich habe den Chrom-Brechweinstein bereitet, indem ich *Cremor tartari* mit Chromoxyd sättigte. Ich erhielt so ein Salz, welches meinem chromweinsteinsauren Kali sehr ähnlich ist; aber es unterscheidet sich von ihm dadurch, dass es, auf glühende Kohlen geworfen, einen den weinsteinsauren Salzen bei der Verbrennung eigenthümlichen Geruch verbreitet, während das chromweinsteinsaure Kali diesen Geruch nicht verbreitet; ein natürlicher Unterschied, denn das obige chromweinsteinsaure Salz enthält 4 Aequivalente Wasserstoff weniger als der Chrom-Brechweinstein.

Bei der Bearbeitung meiner Chromsalze habe ich sehr elegante Methoden gefunden, um Körper, die auf den bekannten Wegen schwer zu erhalten sind, darzustellen.

Wenn man das zweifach-oxalsaure Kali mit Chromoxyd sättigt, erhält man unmittelbar das schöne blaue, von Gregory entdeckte und von Brewster untersuchte Salz:

$$3\overline{O}x_2\,KO + Cr_2O_3 + 6\,H_2O = (\overline{O}x_3\,Cr_2O_3, 3\,\overline{O}x\,KO + 6\,H_2O).$$

Wenn man das 4fach-oxalsaure Kali mit Chromoxyd sättigt, so erhält man das chromoxalsaure Kali:

$$\overline{O}x_4\,KO + Cr_2O_3 + 8\,H_2O = (\overline{O}x_4\,Cr_2O_3, KO, 8\,H_2O).$$

Wenn man mit schwefligsaurem Gase eine Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali sättigt und in diese Auflösung Schwefelsäure giesst, so lange noch ein Aufbrausen stattfindet, so erhält man bei freiwilliger Verdampfung Chromalaun.

XLV.

Ueber eine neue Sauerstoffsäure des Chroms.

Von

BARRESWIL.

(Compt. rend. T. XVI.)

Wenn man zu Wasserstoffsuperoxyd (zu 10 bis 15 Theilen desselben) eine Auflösung von Chromsäure setzt, so wird die gelbe Farbe dieser Säure augenblicklich in eine intensiv

indigoblaue verwandelt, welche jedoch ausserordentlich unbeständig ist, denn oft verschwindet sie beinahe augenblicklich, und zu gleicher Zeit findet dann eine lebhafte Entwickelung von Sauerstoffgas statt. Durch Aufsammlung des Gases, welches sich bei Einwirkung einer gewogenen Quantität des sauren chromsauren Kali's auf sehr saures Wasserstoffsuperoxyd entwickelt, bin ich im Stande gewesen, die wahrscheinliche Formel dieser neuen Verbindung zu bestimmen. Der Versuch wurde ausgeführt mit Hülfe des von Gay-Lussac und Thénard beschriebenen und bei der Analyse organischer Substanzen angewandten Apparates. Das Wasserstoffsuperoxyd wurde in die Röhre gebracht und das saure chromsaure Kali in kleinen Stücken zugesetzt, mit Hülfe des so sinnreichen und allgemein bekannten Hahnes. 1 Aequivalent des sauren chromsauren Kali's, wenn es auf sehr saures und im Ueberschusse vorhandenes Wasserstoffsuperoxyd einwirkt, giebt 4 Aequivalente reines Sauerstoffgas:

$$KO, 2\,Cr\,O_3 + \bar{A}\ ^{*)} = KO\bar{A} + Cr_2\,O_3\,\bar{A} + O_4.$$

Von den 4 Aequivalenten Sauerstoff hat die Chromsäure drei hergegeben und das Wasserstoffsuperoxyd 1 Aequivalent. Wenn man ganz einfach die Menge des gefundenen Sauerstoffgases als aus der neuen Oxydationsstufe des Chroms entwickelt betrachtet, so wird man zu Annahme der Formel $Cr_2\,O_7$ geführt.

Es wurde übrigens durch Versuche bewiesen, dass das Wasserstoffsuperoxyd weder vor noch nach der Operation zersetzt war und dass sich durch die Zersetzung der neuen Verbindung nicht mehr von demselben bildete.

Alle Bemühungen, um die Ueberchromsäure im Zustande absoluter Reinheit zu isoliren, sind vergeblich gewesen. Ich habe dieselbe nur in Verbindung mit Wasser darstellen können. Eine ihrer merkwürdigsten Eigenschaften ist für ihre Darstellung von Wichtigkeit: die Ueberchromsäure löst sich in Aether auf und theilt demselben eine intensiv blaue Farbe mit.

Nichts ist leichter als die Bereitung ihrer Auflösung in Aether, welche weit beständiger ist als ihre wässerige Auflösung. Man löst nämlich Baryumsuperoxyd in Chlorwasserstoff-

---

*) $\bar{A}$ bedeutet Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure u. s. w.

säure auf, mit Beobachtung der von Thénard angegebenen Vorsichtsmaassregeln; man bedeckt das so entstandene Wasserstoffsuperoxyd mit einer Schicht von Aether, giesst nach und nach eine Auflösung von saurem chromsaurem Kali hinein und schüttelt endlich beide Flüssigkeiten durch einander; der Aether nimmt die blaue Verbindung vollständig auf und das Wasser wird farblos. Der Aether löst weder das Wasserstoffsuperoxyd, noch das Kalisalz, noch das Chromoxydsalz oder die Chlorwasserstoffsäure auf, sondern ganz allein die Ueberchromsäure und Wasser.

Wenn man die Auflösung abzudampfen sucht, so concentrirt sie sich und der Aether wird vollständig ausgetrieben; aber auf einmal verschwindet die blaue Farbe, Sauerstoff entwickelt sich und Chromsäure bleibt auf dem Boden des Gefässes zurück. Die Zersetzung also geht, wie man sieht, bei Gegenwart von reinem Wasser nicht so weit als in einer sehr sauren Flüssigkeit.

Bei Gegenwart energischer Basen ist die Zersetzung der Ueberchromsäure noch weit lebhafter und von solcher Art, dass man fast glauben könnte, die blaue Chromverbindung sei keine Säure, sondern nur eine Verbindung des Wasserstoffsuperoxyds mit der Chromsäure. Bei dieser Einwirkung findet also eine Entwickelung von Sauerstoffgas statt und es bildet sich ein chromsaures Salz von der angewandten Basis. Das Ammoniak und vegetabilische Alkaloïde, aufgelöst in Alkohol oder Aether, können sich mit der Ueberchromsäure verbinden und bilden so wenig beständige Verbindungen, aus denen eine stärkere Säure die blaue Säure austreibt. Die Verbindung mit dem Chinin ist beständiger; sie ist löslich in Alkohol, unlöslich in Aether; man kann sie isoliren und trocknen, ohne dass dieselbe ihre Eigenschaften verliert oder sich zersetzt. Sind nun diese Körper wirkliche überchromsaure Salze? Oder sind sie vielmehr Verbindungen von chromsauren Salzen mit Wasserstoffsuperoxyd? Ich bin bis jetzt noch nicht im Stande gewesen, diess mit Sicherheit zu bestimmen; ich habe jedoch die Absicht, die Untersuchung weiter fortzusetzen und auch auf andere analoge Erscheinungen auszudehnen; so hat die Vanadinsäure mir schon eine höher oxydirte Verbindung von einer intensiv rothen Farbe gegeben, welche sich eben so wie die Ueberchromsäure ihren

Eigenschaften nach zwischen das Wasserstoffsuperoxyd und die unbeständigen Säuren stellt, ohne dass man bis jetzt dieselbe auf eine bestimmtere Art classificiren könnte.

XLVI.
Ueber einige Chromverbindungen.

Von

LOEVEL.

(Compt. rend. T. XVI.)

Wenn man Weinsteinsäure auf das zweifach-chromsaure Kali einwirken lässt, so erhält man eine grüne unkrystallisirbare Flüssigkeit. Hr. L. betrachtet diese Auflösung als die dreier Salze des Kali's, in welchen das Kali verbunden ist mit der Weinsteinsäure, Oxalsäure und der Ameisensäure, eine jede derselben zugleich verbunden mit dem Oxyde des Chroms.

Hiernach betrachtet Loevel die Einwirkung des zweifach-chromsauren Kali's auf die Weinsteinsäure als eine complicirtere, als Malaguti dieselbe ansicht; aber er glaubt auch, wie dieser Chemiker, dass die Weinsteinsäure mit dem Oxyde des Chroms nicht ein Salz, sondern eine zusammengesetzte Säure bildet.

Nach Loevel ferner ist die Einwirkung des zweifach-chromsauren Kali's auf die Oxalsäure sehr einfach; es bildet sich nur Kohlensäure und ein Doppelsalz von oxalsaurem Chromoxyd und oxalsaurem Kali *) von violetter Farbe, welches mit wenigstens 10 At. Wasser krystallisirt und nicht mit 8, wie Malaguti behauptet.

Loevel glaubt also nicht, wie Malaguti, dass die Oxalsäure, indem sie sich mit dem Oxyde des Chroms vereinigt, eine Säure bildet, analog derjenigen, welche aus der Verbindung desselben Oxyds mit der Weinsteinsäure hervorgeht.

---

*) Dieses ist das bekannte Salz, welches, wie Brewster gefunden hat, den eigenthümlichen Dichroismus besitzt. Mitscherlich fand das Doppelsalz zusammengesetzt aus $3\dot{K}\dddot{\mathrm{E}}\mathrm{r} + \dddot{\mathrm{E}}\mathrm{r}\dddot{\mathrm{E}} + 6\dot{H}$. *(Lehrbuch, Bd. 2. S. 445. 2. Aufl.)* D. R.

XLVII.

Untersuchungen über die beim Schmelzen des Eises latent werdende Wärme.

Von

DE LA PROVOSTAYE und PAUL DESAINS.

(Compt. rend. T. XVI.)

Die latente Wärme des schmelzenden Eises wurde von Black, Wilke und von Laplace und Lavoisier näher bestimmt. Der erste von diesen Männern wandte bei seiner Untersuchung über diesen Gegenstand die Methode der Mischungen an. Er nahm Wasser, welches eine Temperatur von 80 bis 88° C. hatte, und mischte zu diesem ein nahe gleiches Gewicht von Eis; er beobachtete dann die Temperatur der Mischung am Ende des Versuches. Black vernachlässigte bei seiner Untersuchung ohne Zweifel die Bruchtheile eines Grades, denn er giebt die Temperaturen sowohl im Anfange wie am Ende des Experimentes immer in runden Zahlen an. Man muss ausserdem bemerken, dass man zu jener Zeit das Thermometer weder genau einzutheilen, noch auch die festen Puncte desselben gut festzustellen wusste. Die Zahl 80, welche er angegeben hat, konnte daher kein grosses Zutrauen zu der Richtigkeit derselben erwecken. Einige Zeit nachher bestimmte Wilke von Neuem diese latente Wärme. Er nahm zwei vollkommen gleiche Glasgefässe, füllte das eine mit Wasser von Null Grad, das andre mit Schnee, auch von Null Grad, und stellte das eine wie das andere in kochendes Wasser. Als das in das erste Gefäss hineingesenkte Thermometer 72° zeigte, zog er schnell das zweite Gefäss heraus; in diesem Augenblicke zeigte das Thermometer in demselben +2°; aber eine geringe Menge Schnee, welche aufhörte zu schmelzen, erniedrigte die Temperatur bis zum Nullpuncte. Hieraus schloss Wilke, dass die latente Wärme des Eises 72° sei, und diese Zahl wurde allgemein angenommen bis zu der Epoche der Untersuchungen von Laplace und Lavoisier.

Diese Männer, um die specifische Wärme der Körper, die Wärmemenge bei der Verbrennung u. s. w. zu bestimmen und zu messen, ersannen die Methode der Anwendung des Calori-

meters mit Eis. Die Anwendung dieser Methode erfordert die Kenntniss der latenten Wärme des Eises; sie suchten daher, diese zu bestimmen.

Bei einem Versuche gossen sie ein bekanntes Gewicht heissen Wassers über das Eis, welches in der innern Hülse des Calorimeters enthalten war; sie sammelten und wogen dann dieses Wasser zugleich mit dem, welches durch Schmelzen des Eises sich gebildet hatte. Bei einem andern Versuche wurde das heisse Wasser in ein kleines Gefäss von Metall gegossen und dieses dann in das Calorimeter hineingesetzt. Wenn die Temperatur des Wassers bis zum Nullpuncte herabgesunken war, so sammelte man das durch Schmelzen des Eises entstandene Wasser und bestimmte das Gewicht desselben. Diese beiden Experimente gaben, das eine

$$58{,}716° \text{ R.} = 73{,}395° \text{ C.},$$

das andere

$$60{,}856° \text{ R.} = 76{,}070° \text{ C.};$$

das heisst, nach dem einen war 1 Kilogramm Wasser von 73,395°, und nach dem andern 1 Kilogramm Wasser von 76,070° nöthig, um 1 Kilogr. Eis von Null Grad zu schmelzen. In runder Zahl nahmen sie 60° R. oder 75° C. an.

Sechzig Jahre sind seit diesen Untersuchungen verflossen, und die Zahl 75 ist ohne Widerrede als eine Grösse, über welche kein Zweifel stattfand, angenommen worden.

Dennoch glauben wir, dass diese Zahl eine bedeutende Veränderung erleiden muss. Diese Veränderung wird unserer Untersuchung gemäss wenigstens 4 Einheiten betragen, also $\frac{1}{19}$ der bis jetzt angenommenen Zahl.

Wir wollen nicht verweilen bei der Aufzählung der unvermeidlichen Fehler, welche die Anwendung des Calorimeters mit sich führt; sie sind bekannt genug. Wir bemerken blos, dass die angeführten Versuche 16 Stunden dauerten und dass während einer so langen Zeit es unmöglich ist, Irrthümer zu vermeiden, welche, so gering sie auch scheinbar sein mögen, dennoch nothwendig auf die Richtigkeit der Resultate einen sehr nachtheiligen Einfluss haben müssen. Ausserdem, weil bei diesen Versuchen das heisse Wasser über das Eis gegossen wurde, ist es klar, dass die Temperatur dieses Wassers nicht genau bekannt war.

Wir haben die Methode der Mischung vorgezogen. Bei dieser nämlich können die unvermeidlichen Fehler, so wie ihr Einfluss auf das Resultat der Untersuchung, bestimmt werden, wenn auch nicht mit absoluter Genauigkeit, so doch wenigstens mit grosser Annäherung an dieselbe. Folgenden Weg haben wir nach mehreren Versuchen endlich zur Erreichung unseres Zweckes eingeschlagen.

Ein kleines Gefäss von sehr dünnem Messing wurde mit Wasser von einer bestimmten Temperatur zwischen 18° und 30° gefüllt. Man stellte es mit dem Wasser, welches es enthielt, und dem Thermometer, welches die Temperatur anzeigte, auf die Schale einer Wage. Man notirte genau den Zeitpunct des Gleichgewichtes und nahm dann schnell das Gefäss von der Wage ab und setzte es auf einen kleinen Schemel von Holz oder Glas, welchen es nur in drei Puncten berührte. Einer der Beobachter rührte einige Augenblicke die Flüssigkeit um und beobachtete dann aufmerksam die Temperatur. Er schrieb den Grad so wie die Zehntheile des Grades auf, während der andere sorgfältig zwischen mehrfach zusammengefaltetem Fliesspapier ein Stückchen Eis trocknete, welches vorher zugeschnitten und als besonders rein und ohne Blasen zu diesem Zwecke ausgewählt worden war.

In dem Augenblicke, als das Eisstück hineingelegt wurde, sagte der eine mit lauter Stimme die Hunderttheile des Grades an, der andere schrieb diese Zahl auf, so wie auch die Zeitsecunde.

Der Erste bewegte nun beständig die Mischung und folgte zu gleicher Zeit mit dem Auge dem sinkenden Quecksilber des Thermometers. Er sagte im Anfange jeden Grad und nachher, als die Erkältung der Flüssigkeit immer langsamer vor sich ging, jedes Zehntheil des Grades an. Der andere notirte die diesen verschiedenen Beobachtungen correspondirenden Zeiten.

Die Temperatur am Ende des Versuches war immer wenig verschieden von der der anwesenden Körper überhaupt. Einige Male war nur ein Bruchtheil eines Grades Unterschied; zuweilen war sie 2, 3 oder mehrere Grad niedriger.

Wenn dieselbe nun gut beobachtet und der Ausspruch des einen Beobachters durch den des andern bestätigt worden war,

so stellte man wiederum das kleine Gefäss auf die Schale der Wage. Endlich, wenn das Gleichgewicht eingetreten war, notirte man von Neuem die Stunde, Minute und Secunde.

Indem man nun zu den durch diese Operationen festgesetzten Zahlen noch einige Correctionstafeln zur Hülfe nahm, so hatte man alle Elemente, die zur Berechnung des Versuches nöthig waren.

Die Correctionen betreffen die Schätzung des Gewichtes des Wassers und des Eises, des Sinkens der Temperatur und des absoluten Werthes der Endtemperatur.

Die beiden ersten Correctionen sind von geringer Bedeutung; man macht sie, indem man auf die Ausdunstung und das dem Eise anhängende Wasser Rücksicht nimmt.

Ein Blick auf die bekannte Formel*), welche dazu dient, die latente Wärme zu bestimmen, reicht hin, um zu zeigen, dass ein Fehler von 0,1° in der Bestimmung der absoluten Wärme Θ in dem zweiten Gliede auch einen Fehler von 0,1 in dem Werthe für die latente Wärme erzeugt.

Diese Bemerkung macht den Einfluss der Stellung des Nullpunctes klar. Wir haben deshalb denselben bei unseren Thermometern durch mehrere Versuche festgestellt.

Der Fehler, welcher beim Sinken der Temperatur $(T-\Theta)$ eintritt, wird multiplicirt mit dem Quotienten des Gewichtes des Wassers und des Eises. Es ist deshalb vortheilhaft, das Gewicht des Eises zu vergrössern und das des Wassers zu vermindern. Aber man findet hierin bald eine Grenze gesetzt, weil dann das Sinken der Temperatur des Wassers vermehrt und auch der Verlust an Wärme durch Ausstrahlen, welcher nur sehr schwierig genau bestimmt werden kann, viel grösser werden würde.

In allen Fällen war die Endtemperatur, direct beobachtet, zu niedrig, und zwar um den Bruchtheil eines Grades, welcher durch Ausstrahlung aus dem Gefäss verloren ging. Man muss

---

*) $$\frac{M}{m}(T-\Theta)=L+\Theta,$$

in welcher M die Menge des Wassers bezeichnet, m die Menge des Eises, T die Temperatur beim Anfange, Θ die Temperatur am Ende des Versuches und L die latente Wärme.

also dieser Temperatur den aus dem Grade des Erkaltens berechneten Werth hinzufügen.

Mehrere Reihen von Versuchen, welche mit demselben Gefäss und unter denselben Umständen angestellt wurden, haben den Bruchtheil eines Grades kennen gelehrt, welchen das Gefäss in einer Secunde bei einer jeden bestimmten erhöhten Temperatur verliert. Man multiplicirte daher jede dieser Zahlen mit der Zeit, während welcher das Gemenge diesen Ueberschuss über die mittlere Temperatur besass, und fügte die Summe dieser Producte zu der beobachteten Endtemperatur hinzu. Wir bemerkten schon, dass diese immer sehr wenig von der Temperatur der umgebenden Luft differirte. Hierdurch erlangt man mehrere Vortheile:

1) In diesem Falle bleibt sie lange Zeit constant; man kann daher mit Musse und grosser Sicherheit beobachten.

2) Die Fehler, welche durch die Correctionen rücksichtlich der Abkühlung gehoben werden müssen, sind weit unbedeutender. Man überzeugt sich davon leicht, indem man bemerkt, einestheils dass, weil sie einen kleinsten Werth haben, die Unregelmässigkeiten in der Abkühlung, multiplicirt mit den kürzesten Zeiten, nur wenig beträchtlich sein können, und anderntheils, dass das Sinken der Temperatur der Masse, obgleich es anfangs sehr schnell ist, weil sie in sehr vielen Puncten mit dem Eise in Berührung ist, doch nach und nach langsam und bequem zu messen wird, je mehr die Schmelzung fortschreitet.

Wegen dieser verschiedenen Gründe und noch wegen anderer ist die Methode von Rumford hier vollkommen unanwendbar.

Wir haben zwei sehr empfindliche Thermometer bei unseren Untersuchungen benutzt, welche wir der sorgfältigsten Correction unterworfen haben, indem wir sie unter einander wie auch mit zwei Normal-Thermometern verglichen. Wir haben hierbei gesehen, dass die sehr geringen Differenzen (sie betrugen nur einige Hunderttheile eines Grades) sich auch in den gefundenen Zahlen für die latente Wärme deutlich wiederholten, so dass, indem diese Differenzen berechnet wurden, wir eine fast vollkommene Uebereinstimmung in den Resultaten unserer Versuche erhielten.

Wir haben mehr als 40 Versuche angestellt, indem die Verhältnisse in den Gewichten des Wassers und des Eises, so wie in den Temperaturen immer verändert wurden. Das mittlere der sehr übereinstimmenden Resultate dieser Versuche giebt 79,1° für die latente Wärme des Eises, und wir glauben versichert zu sein, dass der wirkliche Werth für dieselbe kaum um drei Zehntheile einer Einheit auf der einen oder der andern Seite von diesem Mittel sich entfernt.

XLVIII.

Bericht über die Abhandlung von De la Provostaye und Desains: „Ueber die beim Schmelzen des Eises latent werdende Wärme.“

Von

REGNAULT.

(Compt. rend. T. XVI.)

De la Provostaye und Desains haben mit Recht geglaubt, die Zahl für die latente Wärme des schmelzenden Eises, wie sie von Lavoisier und Laplace festgestellt war, durch neue Beobachtungen prüfen zu müssen, und sie haben eine lange Reihe von Versuchen unternommen, als deren Resultat eine viel grössere Zahl für die latente Wärme des Eises sich ergeben hat, nämlich 79 statt 75.

Die Methode, welche De la Provostaye und Desains anwandten, ist die Methode der Mischungen, die in der That die einzige ist, welche in dieser Hinsicht sichere Resultate geben konnte. Auf diese Art haben sie als die mittlere Zahl 79,1 gefunden, welche durch 17 übereinstimmende Beobachtungen festgestellt ist.

De la Provostaye und Desains haben bei ihren Versuchen alle Sorgfalt angewandt, wodurch sie sich von der Genauigkeit derselben überzeugen konnten. Die grosse Anzahl von Beobachtungen, welche sie unter verschiedenen Umständen gemacht haben, lassen keinen Zweifel übrig wegen der Genauigkeit des von ihnen gefundenen Resultates.

Ich habe mich auf mehrfache Art mit derselben Untersuchung beschäftigt, und meine Versuche, welche ich in der

Kürze beschreiben werde, haben genau zu derselben Zahl geführt, wie diejenige ist, welche von **De la Provostaye** und **Desains** gefunden worden ist.

Die ersten Versuche wurden mit sehr reinem Schnee von mir angestellt während des Winters 1841—1842, welcher Schnee auf einer Terrasse gesammelt worden war, als die Temperatur der Luft und die des Schnees ein wenig unter Null stand. Diese Bedingungen schienen die günstigsten zu sein, weil sie erlaubten, vollkommen trocknes Eis anzuwenden, welches zu gleicher Zeit hinlänglich fein zertheilt war, um beinahe augenblicklich zu Wasser schmelzen zu können. Es konnten auf diese Art nur 4 Versuche angestellt werden, weil Thauwetter eintrat.

Ich beabsichtigte, diese Versuche im Winter 1843 fortzusetzen, aber dieser war so gelinde zu Paris, dass auch nicht ein einziger Tag dazu günstig sich zeigte. Ich beschloss daher, eine Reihe von Versuchen zu machen mit sehr reinen und gut zusammenhängenden Stücken Eis. Die Resultate, welche ich in dieser zweiten Versuchsreihe erhielt, sind vollkommen übereinstimmend mit denjenigen der ersten.

Ich will jetzt mit wenigen Worten die Methode beschreiben, nach welcher diese Versuche angestellt wurden, indem ich mit denjenigen beginne, bei welchen Schnee angewandt wurde.

Ein kleines Körbchen von Metalldraht, ähnlich denjenigen, deren ich mich in meinen Untersuchungen über die specifische Wärme bediente (*Annales de Chimie et de Physique, T. LXXIII. p. 20*), wurde mit Schnee gefüllt, indem es völlig in den unter freiem Himmel befindlichen Schnee eingegraben wurde. Ein Thermometer, dessen Nullpunct einige Augenblicke vorher geprüft worden war, wurde in den Schnee des Körbchens hineingesteckt. Man liess das Ganze eine halbe oder ganze Stunde liegen, nachdem man die Temperatur des Thermometers sich bemerkt hatte, welche, wie die der Luft, ein wenig unter Null war.

An einen andern Ort hatte man ein kleines Gefäss von sehr dünnem Messing mit einer bestimmten Menge von Wasser, welches eine passende Temperatur hatte, gestellt; ein Thermometer mit einem sehr langen und dünnen Quecksilberbehälter

(weswegen es ausserordentlich empfindlich war) befand sich in dem Wasser. Man bestimmte schnell das Gewicht des Wassers und stellte den Apparat vor ein horizontal befestigtes Augenglas, mit Hülfe dessen man die Temperatur an dem kleinen Thermometer ablas, nachdem das Wasser vorher bewegt worden war. In dem Augenblicke, wo man sich die Temperatur bemerkte, erhob ein Gehülfe das mit Schnee gefüllte Körbchen vermittelst kleiner Drähte von Seide, welche dazu dienten, es zu halten, und tauchte dasselbe in das Wasser des Gefässes. Indem nun das Körbchen beständig in der Flüssigkeit umherbewegt wurde, so ging das Schmelzen des Schnees sehr rasch von Statten und es war niemals mehr Zeit als 1 Minute bis 1 Min. 15 Sec. dazu erforderlich. Der Beobachter folgte zu derselben Zeit dem Thermometer mit dem Vergrösserungsglase und bemerkte sich die niedrigste Temperatur.

Der Apparat wurde nun sogleich auf die Wage gesetzt; die Gewichtszunahme, verglichen mit dem ersten Gewichte, gab das Gewicht des Körbchens *plus* dem des darin enthaltenen Schnees und also auch das Gewicht des geschmolzenen Eises.

Dieser Versuch giebt alle die Elemente, welche nothwendig sind, um die latente Wärme des schmelzenden Eises zu berechnen; man muss nur die niedrigste beobachtete Temperatur um den Bruchtheil eines Grades corrigiren, welcher während des Versuches verloren ging durch das Erkalten des Gefässes, dessen höhere Temperatur die der Luft im Zimmer war. Diese Correction, immer sehr unbedeutend, war durch directe Versuche bestimmt worden.

Das Gefäss, so wie auch das kleine Thermometer, waren dieselben, welche ich schon bei meinen Untersuchungen über die specifische Wärme anwandte; man hat daher (*Annales de Chimie et de Physique*, *T. LXXIII. p. 31*):

Werth an Wasser für das Gefäss	5,18
Werth an Wasser für den hineingetauchten Theil des Thermometers	0,52
Summa	5,70.

Gewicht des Körbchens 11,25 Gr. Werth an Wasser 1,06.

Die Temperatur des Eises war unter Null, aber nur um einen Bruchtheil eines Grades; folglich absorbirte das Eis, ehe es schmolz, eine gewisse Menge Wärme, um zum Nullpuncte em-

porzusteigen. Die Bestimmung dieser Grösse erfordert die Kenntniss der Wärmecapacität des Eises; ich habe angenommen, dass diese dieselbe sei wie diejenige des Wassers. Diese Annahme kann keinen merklichen Fehler erzeugen wegen des geringen Abstandes der Temperatur des Eises vom Nullpuncte der Scala.

Die folgende Tafel enthält die gefundenen Resultate:

Gewicht d. geschmolzen. Eises.	Temperatur des Eises.	Gewicht des Wassers.	Temperatur im Anfange.	Temperatur am Ende des Versuches.	Corrigirte Endtemperatur.	Temperatur der Luft im Zimmer.	Dauer des Schmelzens.	Wärme des Schmelzens.
Gr.		Gr.						
46,81	−0,61°	461,94	15,813°	7,000°	7,082°	+2,6°	1 M. 30 S.	79,40
43,77	−0,06°	461,33	16,865°	8,534°	8,629°	+2,9°	1 M. 15 S.	79,14
49,90	−0,51°	462,05	15,756°	6,503°	6,525°	+6,3°	1 M. 15 S.	79,24
50,45	−0,32°	462,20	16,122°	6,776°	6,798°	+6,4°	1 M. 30 S.	79,19
							Mittel	79,24.

Die Versuche mit schmelzendem Eis wurden auf folgende Art ausgeführt:

Ein Gefäss von sehr dünnem Messing mit einer grössern Capacität als dasjenige, dessen ich mich bei den vorhergehenden Versuchen bedient hatte, wurde auf drei hölzerne Spitzen gestellt in einem zweiten, aus Kupfer verfertigten Gefässe, dessen Dimensionen ein wenig grösser waren und welches das erstere ganz und gar umhüllte. Der Boden dieses zweiten Gefässes ging ein wenig über die Seitenwände hinaus und an dem Rande waren 3 verticale Messingstäbe angelöthet, welche sich umbogen und zu einem Griffe vereinigten, ungefähr 3 Decimeter über dem Gefässe. Diese Vorrichtung erlaubte, das mit Wasser gefüllte Gefäss leicht und schnell zu transportiren und es unter dem Balken einer Wage aufzuhängen.

Der eine der 3 verticalen Stäbe trug einen horizontalen Ring, in welchem das kleine Thermometer, dessen Quecksilberbehälter in das Wasser des innern Gefässes hineinhing, befestigt wurde.

Man brachte in das innere Gefäss eine bestimmte Menge Wasser von einer passenden Temperatur, so wie auch einen kleinen dünnen Messingspatel, der dazu bestimmt war, das Wasser in Bewegung zu setzen.

Man nahm das Gewicht des zum Versuche bestimmten Apparates und brachte denselben schnell an einen dazu bestimmten Platz vor ein horizontales Augenglas; das Wasser wurde einige Augenblicke hindurch von einem Gehülfen vermittelst des kleinen Spatels, der mit einer Pincette gehalten wurde, umgerührt, und der Beobachter bemerkte sich den Stand des Thermometers.

An einer andern Stelle hatte man vorher mehrere Stücke Eis zubereitet, welche aus gut zusammenhängenden Blöcken ausgewählt und so viel wie möglich frei von Blasen waren; man hatte sie auf mehrfach zusammengefaltetes Fliesspapier gelegt. In demselben Augenblicke, als der Beobachter die Anfangstemperatur notirte, trocknete der Gehülfe das erste Stück Eis in gut absorbirendem Leinenzeug ab und brachte es sogleich in das Wasser des Gefässes, indem er das Eis mit einer Pincette anfasste; er bewegte darauf fortwährend die Flüssigkeit mit dem Spatel. Die anderen Eisstücke, nachdem sie gut abgetrocknet waren, wurden dann sogleich von dem Beobachter

selbst hinzugefügt, der sich darauf wieder zu dem Vergrösserungsglase begab, um den Gang des Thermometers zu verfolgen.

Das Thermometer fällt anfangs sehr schnell. Man fing an, die Temperaturen aufzuzeichnen, ungefähr 1 Minute nach der Beobachtung der Anfangstemperatur, und fuhr damit fort von halber zu halber Minute bis zum Momente des Minimums, welches gewöhnlich 5 Minuten nach der Beobachtung der Anfangstemperatur eintrat. Das Minimum der Temperatur liess sich mit der grössten Schärfe in dem Fernglase beobachten; es hat eben in demselben Augenblicke statt, wo die letzten Eistheilchen verschwinden, weil das Thermometer wegen seines sehr langen und ausserordentlich dünnen Quecksilberbehälters sich beinahe augenblicklich in dem fortwährend bewegten Wasser in's Gleichgewicht setzte.

Man brachte darauf sogleich den Apparat an die Wage und bestimmte die Gewichtszunahme, welche das Gewicht des geschmolzenen Eises gab.

Die unmittelbar durch den Versuch gefundenen Zahlen müssen mehreren Correctionen unterworfen werden, von denen die wichtigste diejenige ist, welche die beobachtete Endtemperatur betrifft. Die Temperatur zu Anfang wurde nahe dem Augenblicke beobachtet, in welchem das erste Stück Eis in das Wasser geworfen wurde. Die Endtemperatur war um die Grösse unrichtig, um welche das Thermometer wegen des Erkaltens des Gefässes in der Luft gesunken war. Diese Grösse ist unmöglich genau zu bestimmen, man muss daher bei den Versuchen eine Methode anwenden, bei welcher sie möglichst klein ausfällt. Man nimmt deshalb das Wasser zu einer solchen Temperatur, dass dieselbe nach dem Schmelzen des Eises nur um wenige Grade niedriger ist als die Temperatur der umgebenden Luft. Bei den von mir angestellten Versuchen zeigte das Thermometer die Temperatur der Luft im Zimmer nach Verlauf von 1 M. 15 S. bis 1 M. 30 S. nach der Beobachtung der Temperatur zu Anfang des Versuches; ich nahm nun an, dass das Wasser während dieser Zeit in einer constanten Temperatur sich befunden habe gleich der Hälfte des anfänglichen Ueberschusses und berechnete hiernach den Verlust an Wärme, welcher während dieser Zeit stattgefunden hatte. Von diesem

Augenblicke an bis zu dem, in welchem das Minimum der Temperatur beobachtet wurde, welches nach 5 Minuten der Fall war, gewann im Gegentheile das Gefäss an Wärme, weil es jetzt kälter war als die dasselbe umgebende Luft. Man bestimmte diesen Verlust, indem man ihn aus den an dem Thermometer von halber zu halber Minute gemachten Beobachtungen berechnete. Die Elemente zu dieser Correction waren übrigens durch eine Reihe von directen Versuchen festgestellt worden für den beobachteten positiven oder negativen Ueberschuss der Temperatur.

Die Correction, welche sich dann ergiebt, ist immer sehr gering, sie übersteigt niemals 0,1° und ist in der Regel noch weit unbedeutender. Dieses Verhalten ist wesentlich, und um es sicher zu erreichen, ist nothwendig, mit einer etwas beträchtlichen Menge Wasser zu operiren; dieselbe betrug in allen meinen Versuchen ungefähr 900 Gr.

Die Anfangs- und Endtemperaturen müssen noch eine kleine Correction erleiden, weil die Quecksilbersäulen nicht ganz dieselbe Temperatur haben wie der Quecksilberbehälter; die sich ergebende Correction beträgt nur einige Hunderttheile eines Grades.

Eine zweite Ursache zu einem möglichen Fehler rührt daher, weil das Eis, wenn es auch mit der grössten Sorgfalt vorher abgetrocknet worden ist, doch nothwendig mit einer dünnen flüssigen Schicht bedeckt in das Gefäss gelangt. Diese Menge von flüssigem Wasser ist ausserordentlich gering, man kann sie vernachlässigen, um so mehr, weil es unmöglich ist, dieselbe mit Genauigkeit zu bestimmen; übrigens habe ich das Eis bald in zwei grossen Stücken, bald in 5 oder 6 Stücken angewandt, welches Letztere nothwendig die Oberfläche vermehrte, aber ich habe keine bemerkbare Differenz eintreten sehen.

Ein dritter unvermeidlicher Fehler hat seinen Grund in der Verdampfung des Wassers im Gefässe während des Versuches, so dass die Menge des hinzugefügten Eises geringer erscheint, als sie es wirklich ist, und folglich ein zu grosser Werth für die Wärme beim Schmelzen sich ergiebt; um, so viel wie man kann, diesen Fehler zu vermeiden, muss man bei der Anstellung des Versuches möglichst schnell verfahren. Die Wage zeigte bei einer Belastung von 1 Kilogr. noch leicht 1 oder 2

Milligr. an, aber man begnügte sich damit, die Gewichte bis zum Centigr. genau zu nehmen, weil dieses mehr als hinreichend war und schneller zu operiren gestattete. Es ist hauptsächlich, nachdem das erste Gewicht genommen ist, vor dem Hineinwerfen des Eises, ein Verlust durch Verdampfung zu befürchten; nachher sinkt die Temperatur bedeutend und der Verlust, der durch Verdampfen entsteht, wird weit geringer. Das Hineinwerfen des Eises fand 1 Minute, nachdem der Apparat gewogen worden war, statt.

Ich habe einige Versuche gemacht, um den durch Verdampfung entstehenden Verlust für verschiedene Temperaturen zu bestimmen, indem das Wasser eben so wie bei den anderen wirklichen Versuchen in Bewegung gesetzt wurde; sie haben die folgenden Resultate geliefert:

Temperatur des Wassers.	Temperatur der Luft.	Verlust durch Verdampfung in 10 Minuten. Gr.
13,39°	13,50°	0,050
16,30°	13,5°	0,127
19,96°	13,5°	0,230
24,54°	13,5°	0,400.

Der Verlust, der durch Verdampfung des Wassers entstand, überstieg 0,07 Gr. nur bei einem Versuche; dieser Verlust kann völlig unbeachtet gelassen werden bei einem Gewichte des geschmolzenen Eises, das mehr als 100 Gr. beträgt. Man kann übrigens annehmen, dass dieser Fehler, der die gefundene latente Wärme zu hoch macht, durch den Fehler wieder aufgehoben werde, welcher bewirkt, das dieselbe zu niedrig ausfällt, und der in der immer ein wenig feuchten Oberfläche des Eises seinen Grund hat.

Die folgende Tafel enthält alle gefundenen Resultate.

Gewicht des Messinggefässes *plus* dem des Spatels 68,520 Gr., Werth an Wasser 6,434 Gr.

Werth an Wasser für den eingetauchten Theil des Thermometers 0,516 -

Summa 6,950 Gr.

Diese muss man zu dem Gewichte des in dem Gefässe gefundenen Wassers hinzufügen.

Gewicht des geschmolzenen Eises.	Gewicht des Wassers im Gefässe.	Temperatur im Anfange.	Temperatur am Ende des Versuches.	Temperatur der Luft.	Dauer des Schmelzens.	Corrigirte Endtemperatur.	Latente Wärme d. Schmelzens.
Gr.	Gr.						
88,75	918,85	23,815°	14,719°	14,0°	4 M.	14,808°	79,22°
123,23	898,45	23,657	11,315	14,2	5,30 S.	11,355	79,06
125,15	921,22	24,516	12,156	14,2	4,30	12,226	78,99
116,02	918,80	25,905	14,220	15,2	3,30	14,220	79,07
110,00	927,75	20,319	9,866	13,0	5	9,841	79,16
135,70	940,65	20,110	7,726	13,2	5	7,680	79,06
138,42	929,60	22,516	9,375	13,5	5	9,368	79,51 *)
130,90	934,35	20,119	7,018	12,5	5,30	7,995	79,16
120,67	944,95	19,810	8,716	12,7	5	8,703	78,89
127,25	905,75	21,334	9,100	13,0	5	9,088	78,74
128,67	932,20	22,833	10,582	13,3	5	10,583	78,83
120,25	935,70	20,593	9,308	13,5	5	9,294	79,26
137,06	901,77	21,334	8,226	13,7	5	8,192	78,93
							Mittel 79,06.

*) Die durch diesen Versuch erhaltene Zahl ist ein wenig zu hoch, weil, wie man bemerkte, beim Hineinbringen eines der Eisstücke ein kleiner Wassertropfen heraussprang und so das Gewicht des Eises ein wenig zu niedrig ausfallen liess.

Die Resultate dieser Reihe von Versuchen stimmen sehr gut mit denen der ersten Reihe überein; das mittlere Resultat ist beinahe dasselbe wie das von De la Provostaye und Desains gefundene.

Wir glauben daher nach der Vergleichung dieser Untersuchungen, dass man nur einen sehr kleinen Fehler begehen kann, wenn man, in runder Zahl, 79 Einheiten setzt für die latente Wärme des schmelzenden Eises.

XLIX.

Ueber alte und fossile Knochen, so wie über einige andere feste Rückstände der Fäulniss.

Von

J. GIRARDIN u. PREISSER*).

(Compt. rend. T. XVI.)

Die Geschichte der Chemie der Knochen würde weit vollständiger sein, wenn man alle die Arten der Veränderung kennte, welche dieselben an verschiedenen Lagerstätten in kürzerer oder längerer Zeit und unter verschiedenen Umständen erleiden.

„Wie viele interessante Thatsachen“, sagt Fourcroy, „würde den Physiologen die genaue Untersuchung der Knochen darbieten, welche längere oder kürzere Zeit in der Erde gelegen haben, entweder der Luft ausgesetzt oder in Wasser versenkt, und die mehr oder weniger in ihrer innern Natur verändert worden sind, sei es durch Entziehung einiger ihrer sie zusammensetzenden Bestandtheile, sei es durch Hinzufügung von fremdartigen Substanzen“ **).

Wir beabsichtigten, zur Ausfüllung dieser Lücke in der Geschichte eines der interessantesten Zweige der thierischen Oekonomie beizutragen, indem wir die menschlichen Knochen alter Grabmäler so wie verschiedene fossile Knochen der Thiere, wie sie in den durch ihr Alter und ihre geologischen Charaktere

---

*) Vergl. die Abhandlung von Marchand: „*Ueber die chemische Zusammensetzung der Knochen,*“ d. Journ. XXVII. 83. D. Red.

**) *Fourcroy, Système des Connaissances chimiques, T. IX. p. 289.*

verschiedenen Erdschichten gefunden worden sind, einer genauen vergleichenden Analyse unterwarfen. Wir sind zu dieser Untersuchung gewissermaassen aufgefordert worden durch die königliche Academie der Wissenschaften zu Rouen, welche uns im Jahre 1840 auftrug, die Knochen zu studiren, welche in den celtischen Grabmälern von Anjou aufgefunden worden sind. Die Nothwendigkeit, eine hinlänglich grosse Anzahl fossiler Knochen zusammenzubringen, deren Alter oder wenigstens geologische Epoche genau bestimmt war, liess uns die Gefälligkeit eines der bekanntesten Naturforscher unserer Provinz, des Hrn. Eudes Deslongchamps, Professors zu Caen, in Anspruch nehmen. Dieser eifrige Gelehrte hat eine Reihe von Exemplaren seiner Sammlung zu unserer Verfügung gestellt, indem er sehr genaue Angaben über ihren Ursprung und ihren Fundort denselben beifügte.

Bis jetzt ist keine Untersuchung von einiger Ausdehnung über den Gegenstand, welchen wir haben aufklären wollen, unternommen worden, und man findet in den Schriften nur einige isolirte Analysen von alten oder fossilen Knochen, aus welchen man keine allgemeine Schlüsse ziehen kann über die verschiedene Art der Veränderung, welche diese Körper in der Erde erleiden. Die Chemiker, welche diese Analysen ausgeführt haben, sind Hatchett, Fourcroy und Vauquelin, Morichini, Klaproth, Brandes, Proust, Chevreul, Braconnot, Apjohn und Stokes, Lassaigne, Pelouze und d'Arcet.

Die Knochen, welche wir untersucht haben, sind zweierlei Art, theils menschliche Knochen, wie sie in alten Grabmälern oder in Knochenhöhlen vorkommen, theils fossile Thierknochen, welche geradezu in den Gebirgsschichten gefunden worden sind.

Von den ersteren wurden von uns analysirt:

1) Ein Fragment eines menschlichen Unterkiefers aus dem berühmten Grabhügel von Fontenay-le-Marmion, nahe bei Caen, welcher weit älter als die Eroberung Cäsars zu sein scheint.

2) Ein Fragment eines menschlichen Unterkiefers, gefunden in einem gallo-römischen Grabmale zu Blainville bei Caen.

3) Fragmente einer *Tibia* aus demselben Grabmale.

4) Menschliche Knochen von celtischen Skeletten, gefunden zu Rochemenier, im Bezirke von Saumur (*Maine - et-Loire*).

5) Menschliche Knochen, gefunden in einem römischen Grabmale zu Lillebonne (*Seine - Inférieure*).

6) Ein Theil eines linken menschlichen *Cubitus* aus der Höhle von Mialet (*Gard*), welche von Teissier so genau untersucht worden ist.

7) Ein Wirbelknochen, gefunden in einem gallo-römischen Grabmale zu Rouen, merkwürdig durch die glänzend grüne Farbe, welche er in seiner ganzen Substanz zeigt.

Von Knochen der zweiten Classe wurden untersucht:

8) Ein *Metacarpus* eines fossilen Bären aus der Höhle von Mialet (*Gard*).

9) Ein fossiler Stosszahn eines Elephanten, gefunden im Alluvium der Umgegend von Saint-Pierre-sur-Dives (*Calvados*).

10) Ein Wirbelknochen von Plesiosaurus dolichodeirus, gefunden im Thone von Dives (*Oxford-Clay*) in der Juraformation.

11) Das spongiöse und das compacte Gewebe eines grossen Knochens von Poekilopleuron Bucklandii, gefunden in dem Kalke von Caen, in den Steinbrüchen beim Krankenhause.

12) Theile einer Rippe von Ichthyosaurus, gefunden in dem Thone von Dives.

13) Andere Theile einer Rippe desselben Thieres, gefunden in der *Craie chloritée*.

14) Fragmente von Kopfknochen eines Ichthyosaurus, gefunden in dem Kalke von Caen.

15) Fossile Knochen eines Meersäugethieres, dem Lamantin nahe stehend, aus dem Tertiärgebilde der Umgegend von Valogne.

16) Ein gerolltes Fragment, sehr wahrscheinlich dem *Otarie à crinière* (Seelöwe) angehörend, von der Meerenge des Magellan.

17) Fragmente von Schuppen eines Teleosaurus, gefunden bei Caen im Jurakalke.

Ausser diesen haben wir noch zerlegt:

18) Die Hälfte einer nicht fossilen Schuppe des gemeinen Crocodils vom Senegal.

19) Ein Coprolith des Ichthyosaurus von *Lyme-Regis* in England, erhalten vom Prof. Buckland.

20) Endlich mumificirtes Fleisch von Cadavern, welche im Jahre 1317 in der Kirche von *Saint-Pierre* zu Caen begraben worden waren.

Wir erlauben uns, hier *den* ganzen Theil der Abhandlung zu übergehen, welcher die historischen Details und die chemischen Analysen sämmtlicher von uns untersuchten Knochen enthält, und kommen so unmittelbar zu den Schlüssen, welche wir aus unseren Untersuchungen folgern zu können glauben.

1) An allen Lagerstätten erleiden die Knochen nach einer mehr oder weniger langen Periode Veränderungen in ihrer chemischen Constitution. Ihre Bestandtheile verhalten sich hierbei so: einige nehmen zu, andere ab an Menge; gewisse von ihnen verschwinden und zuweilen kommen auch noch neue zu den schon vorhandenen hinzu.

2) Die Knochen erhalten sich immer weit länger, wenn sie in einem trocknen Erdboden liegen, als wenn sie völlig der Einwirkung der Luft und des Wassers ausgesetzt sind. In den sandigen und in den kalkigen Schichten verändern sie sich im Allgemeinen weniger als in den Thonschichten, welche wenigstens in ihren oberen Theilen immer mehr oder weniger feucht sind. Der Grad der Veränderung, welche sie erleiden, ist niemals abhängig von dem Alter der Formation, in welcher sie gefunden werden, sondern einzig und allein von dem Einflusse der Trockenheit oder Feuchtigkeit, welchem sie während des Aufenthaltes an ihren Lagerstätten unterworfen waren. Daher kommt es, dass die fossilen Knochen aus dem Secundär-Gebirge sehr oft sich weit weniger in ihrer Constitution verändert haben als die fossilen Knochen aus den jüngeren Gebilden. Daraus ferner erklärt es sich auch, dass in gewissen Knochenhöhlen die Knochen fast vollständig erhalten sind, während in anderen Höhlen derselben Formation die Knochen ganz und gar sich verändert haben, was, wie alle Verhältnisse beweisen, einzig daher rührt, weil bei den ersteren irgend ein Umstand

den Zutritt des Wassers verhindert hat, während bei den anderen das Wasser leicht hat hineindringen und oft sich erneuern können.

3) Die Veränderung trifft hauptsächlich die organische Materie oder das in Gelatine verwandelbare Zellengewebe. Dasselbe ist zuweilen noch völlig erhalten, aber gewöhnlich mehr oder weniger modificirt. Die Menge desselben ist immer geringer als die, welche sich in den frischen Knochen vorfindet, aber diese Menge selbst ist sehr verschieden; zuweilen fehlt die organische Materie gänzlich. Diess ist besonders bei den Knochen der Fall, welche in Berührung mit der Luft gewesen sind, oder die in feuchten oder das Wasser durchlassenden Schichten sich befanden. Das Ammoniak, welches bei der Zersetzung eines Theiles der organischen Materie entsteht, saponificirt den übrigen Theil und macht ihn in Wasser löslich. Diese Einwirkung übrigens ist um so langsamer, je fester und dicker die Knochen sind.

4) In den vor langer Zeit begrabenen menschlichen Knochen findet man immer eine weit grössere Menge von basisch-phosphorsaurem Kalk als in den frischen Knochen. Unter gewissen Umständen, welche nicht bekannt sind, erleidet dieses Salz merkwürdige Veränderungen, in Folge deren es sich grossentheils umwandelt in anderthalb basisch-phosphorsauren Kalk, welcher in kleinen 6seitigen Prismen an der Oberfläche der Knochen krystallisirt. Diese Umwandlung geht vor sich, ohne dass der ursprüngliche Bestandtheil an Menge zu- oder abnimmt, sondern allein in Folge einer einfachen Veränderung in den Verhältnissen oder der Lage der Elementaratome im Salze, von der Art, dass das basisch-phosphorsaure Salz der Knochen, welches eine anormale Zusammensetzung hat, $= 8CaO, 3P_2O_5$, in zwei neue beständigere Verbindungen zerfällt: neutrales phosphorsaures und anderthalb basisch-phosphorsaures Salz, deren Bildung sich leicht nach der folgenden Gleichung erklärt:

$$8CaO, 3P_2O_5 = (2CaO, P_2O_5) + 2(3CaO, P_2O_5).$$

Es ist höchst wahrscheinlich die Neigung des anderthalb basisch-phosphorsauren Kalkes, zu krystallisiren, welche dessen Bildung bewirkt. Viele Thatsachen beweisen die Beweglichkeit der Elemente des phosphorsauren Kalkes und die Eigenthümlichkeit, leicht Veränderungen in seiner Zusammensetzung zu erleiden; ohne diese beiden Umstände würde derselbe

nicht die Functionen in der animalischen wie vegetabilischen Oekonomie, welche ihn so wichtig machen, erfüllen können, wie Berzelius schon gezeigt hat.

Diese Umwandlung des basisch-phosphorsauren Kalkes der Knochen in zwei andere Verbindungen derselben Elemente unter dem Einflusse der Fäulniss ist eine sehr merkwürdige Thatsache. Es ist zu erwähnen, dass die Krystalle des anderthalb basisch-phosphorsauren Kalkes, welche sich so an der Oberfläche und im Innern der in der Erde begrabenen Knochen bilden, gleich sind denen des *phosphorite cristallisée* (Apatit) der Mineralogen, die einzige Art von phosphorsaurem Kalk, welche in der Natur als Mineralspecies vorkommt.

Fourcroy und Vauquelin behaupten, unter denselben Umständen die Bildung von saurem phosphorsaurem Kalk beobachtet zu haben, aber diess ist wohl sehr zu bezweifeln.

Sicherlich bilden sich auch auf Kosten des basisch-phosphorsauren Kalkes, ohne Zweifel durch eine doppelte Zersetzung, das phosphorsaure Eisen und Mangan und zuweilen die phosphorsaure Magnesia, welche man gewöhnlich in grösserer Menge in den fossilen Knochen vorfindet als in den frischen.

Berzelius sagt in seinem *Handbuch der Chemie*, es sei nicht ausgemacht, dass die Magnesia in den frischen Knochen mit Phosphorsäure verbunden sei, sondern es sei wahrscheinlich, dass sie sich als kohlensaure Verbindung in denselben vorfände. Unsere Versuche haben uns bewiesen, dass in den frischen Knochen sowohl wie in den fossilen die Magnesia immer mit Phosphorsäure verbunden ist. Es ist keine Spur von kohlensaurer Magnesia in beiden Arten von Knochen vorhanden, wovon man sich leicht überzeugt, wenn man dieselben nach ihrer Calcination mit Essigsäure behandelt.

5) In den fossilen Knochen der Thiere ist immer mehr kohlensaurer Kalk vorhanden als in den vor Alters vergrabenen menschlichen Gebeinen, und in diesen letzteren ist die Menge des kohlensauren Kalkes gewöhnlich geringer als in den frischen Knochen.

Der Ueberschuss dieses Salzes in den fossilen Knochen erklärt sich vielleicht durch Kalk-Infiltrationen; oder hatten die antediluvianischen Thiere ein Knochengewebe, reicher an kohlensaurem Kalk als die Thiere der gegenwärtigen Epoche? —

Diese Frage ist nicht leicht zu beantworten. Wenn man aus unsern Analysen ersieht, dass die Knochen des Ichthyosaurus, welche in Kalkschichten gefunden sind, nur 10 bis 17 p. C. kohlensauren Kalkes enthalten, während dieselben Knochen, aber aus dem Thone von Dives, bis zu 31 p. C. desselben Salzes enthalten; wenn man ferner sieht, dass die menschlichen Knochen (diejenigen von Rochemenier, Analyse 4), welche offenbar der Einwirkung kalkhaltiger Wasser ausgesetzt gewesen sind, weil sie von einer cementartigen Kalklage umhüllt sind, nach der Analyse einen grössern Gehalt an kohlensaurem Kalke zeigen als die anderen untersuchten alten menschlichen Knochen; so wird man zu der Annahme geführt, dass das Kalksalz in Folge einer Infiltration so vorherrschend in den fossilen Knochen geworden ist.

6) Wir haben nicht die geringste Spur von Fluorcalcium in den vor langer Zeit begrabenen menschlichen Knochen erkennen können, während wir dasselbe immer in den fossilen Knochen der Thiere gefunden haben.

Die Existenz dieses Salzes in den frischen Knochen des Menschen und der Thiere ist mehr als zweifelhaft. Morichini und Berzelius sind, so zu sagen, die einzigen Chemiker, welche die Gegenwart desselben in den frischen Knochen angeführt haben. Wir haben vergebens darnach gesucht, und Klaproth *) und Rees sind nicht glücklicher gewesen wie wir. Dieser letztere Chemiker behauptet, dass es keine Fluorverbindungen in den lebenden Materien gebe, und er glaubt dass die zur Aufsuchung der Flusssäure befolgte Methode zu einem Irrthume in dieser Hinsicht Anlass gegeben haben möge indem diese Säure mit der Phosphorsäure verwechselt wurde welche die auf die Knochen einwirkende Schwefelsäure bei der Destillation mit sich fortriss **). Es ist wohl kaum anzunehmen, dass ein so gewandter Chemiker wie Berzelius einen solchen Irrthum begehen könnte. Wie dem auch sei, so folgt immer aus diesen sich widersprechenden Behauptungen, dass

*) Klaproth, *Journal de Physique*, *T. LXII. p. 225.*

**) Rees, *The Athenaeum*, *1389*, *p. 675. — Edinb. Journ. January 1840.* Vergl. dagegen meine Versuche in dies. Journ. XIX 446. Erdmann.

die Gegenwart des Fluorcalciums in den frischen Knochen, wenn sie wirklich statthat, doch nur ganz zufällig und nicht constant ist, und dass, weil dieses Salz in allen fossilen Knochen vorkommt, es nothwendiger Weise in Folge einer Infiltration von aussen hineingelangt, denn die Mineralisation und die Fossilisation hat nicht die Kraft, mineralische Materien aller Art zu schaffen und zu bilden, wie die Lebenskraft in den lebenden Organen. (!)

Von der constanten Gegenwart des Fluorcalciums in den fossilen Knochen und von der Abwesenheit oder ausserordentlichen Seltenheit dieses Salzes in den frischen Knochen kann man einen sichern Charakter ableiten, um über den Ursprung gewisser Gebeine zu urtheilen, welche in den Höhlen oder in den Gebirgsschichten der Erde gefunden werden. Denn wenn die Analyse in einem unbekannten Knochen das Fluorcalcium in einem bemerkbaren Verhältnisse nachweist, so kann man überzeugt sein, dass es ein fossiler Knochen eines antediluvianischen Thieres ist und kein menschlicher Knochen.

Wir halten deswegen das Knochenfragment des *Otarie à crinière* (Seelöwe) von der Magellanischen Meerenge für fossil, obgleich E. Deslongchamps uns dasselbe mit der Etiquette eines *nicht fossilen* Knochens zugesandt hat, denn wir haben darin eine bedeutende Menge von Fluorcalcium nebst Kieselerde, 22 und 21 p. C. (Analyse 17) gefunden.

7) Die Kieselerde und die Thonerde, welche man in vielen fossilen oder alten Knochen findet, und zuweilen in sehr bedeutender Menge, sind, so zu sagen, der Constitution der Knochen fremdartig und rühren offenbar aus dem Erdreiche her, in welchem dieselben sich finden.

8) Die Färbung gewisser vor Alters begrabener und auch einiger fossiler Knochen rührt nicht immer von einer und derselben Substanz her.

Es giebt menschliche Knochen (Analyse 7), die ihre schöne grüne Farbe der Gegenwart von kohlensaurem Kupfer verdanken.

Andere besitzen eine violette oder purpurrothe Farbe, von einer färbenden organischen Materie.

Die fossilen blau oder bläulich - grün gefärbten Knochen verdanken ihre Farbe dem phosphorsauren Eisen.

9) Die den Geologen unter dem Namen der Coprolithen bekannten Concretionen sind wohl, wie schon der Professor Buckland vermuthet hat, Excremente oder vielmehr urin- und kothartige Excretionen der Ichthyosauren und anderer grosser fossiler Reptilien, Excretionen, analog dem kothartigen Urine der Schlangen und anderer Reptilien unserer Epoche, weil wir darin harnsaure Alkalien in sehr beträchtlicher Menge zugleich mit phosphorsaurem, kohlensaurem und oxalsaurem Kalk gefunden haben. Die Zusammensetzung dieser Coprolithen nähert sich durchaus der des Guano von den Inseln des Südmeeres.

10) Das mumificirte Fleisch, oder vielmehr der letzte Rückstand von der Fäulniss der Cadaver, das, welches man zuletzt gewöhnlich die thierische Düngererde (*le terreau animal*) nennt, enthält in sehr bedeutender Menge eine an Kohlenstoff und Stickstoff sehr reiche organische Materie, in allen seinen Eigenschaften wie in seiner Elementarzusammensetzung übereinstimmend mit der *Acide azulmique* von Polydore Boullay.

Die Bildung dieser Säure bei der Fäulniss des Fleisches hat nichts Ueberraschendes, da man weiss, dass diese entsteht bei der freiwilligen Zersetzung der reinen Cyanwasserstoffsäure in verschlossenen Gefässen, ferner bei derjenigen des cyanwasserstoffsauren Ammoniaks, des in Wasser aufgelösten Cyans, bei der Einwirkung des Cyans auf die alkalischen Basen, dass sie sich endlich bildet auf Kosten fast aller Cyanverbindungen. Nun aber bilden sich bei der Fäulniss der thierischen Materien, wie bekannt ist, viele dieser Cyanverbindungen, von denen ein Theil durch den Einfluss des Wassers oder alkalischer Basen, die immer gegenwärtig sind, sich leicht in die *Acide azulmique* umwandeln kann, deren Formel ist $= C_5N_4H_2$. Polydore Boullay hat übrigens gezeigt, dass die Gelatine, mit kaustischem Kali erhitzt, sich theilweise in *Azulmsäure* umwandelt. Diese Umwandlung, welche hier die Hitze bewirkt, kann die langsame Einwirkung der Zeit ebenfalls zu Stande bringen, denn diess sind zwei Einflüsse, die sich oft bei den chemischen Reactionen gegenseitig ersetzen. Es giebt also nichts Anormales bei dieser freiwilligen Bildung der Azulmsäure während des allmähligen Verfaulens der Cadaver, welche in der Erde vergraben sind, und diese merkwürdige Thatsache, welche wir das Glück gehabt haben zu entdecken, erklärt sich sehr leicht.

11) Da einige fossile Knochen eine gewisse Menge von hygroskopischem Wasser enthalten (Analysen 8, 10, 15 etc.), so würde man einen grossen Fehler in der Bestimmung der organischen Materie begehen, wenn man die Menge derselben nach dem Verluste berechnete, welchen die Knochen bei der Calcination erleiden. Diese Bemerkung hat Berzelius schon früher gemacht.

Diess sind die wichtigsten Folgerungen, welche wir glauben ableiten zu können aus unseren Untersuchungen über die alten und fossilen Knochen und über einige andere Rückstände bei der Fäulniss der Körper. Die neuen Thatsachen, welche diese Untersuchungen uns enthüllt haben, gehören nun der Geschichte der Erscheinungen an, welche bei der freiwilligen Zersetzung organischer Materien sich zeigen und einen so umfangsreichen wie interessanten Gegenstand darbieten, welcher noch bei weitem nicht erschöpft ist und dessen gründlicheres Studium eine reiche Ernte merkwürdiger Entdeckungen denjenigen verspricht, welche sich ihm mit Ausdauer und Geschicklichkeit hingeben wollen und können.

L.

Ueber das Hautgewebe der Insecten verschiedener Ordnungen.

Von

LASSAIGNE.

(Compt. rend. T. XVI.)

Bei der Untersuchung der Haut der Raupe des *Bombyx mori* (Seidenwurmes) bin ich im Stande gewesen, dieses Gewebe vollständig zu isoliren und die Hauptverschiedenheiten desselben von demjenigen der höheren Thiere kennen zu lernen.

Die Resultate, die ich erhalten habe nach der geringen Anzahl von Versuchen, welche ich bis jetzt habe ausführen können, haben mir gezeigt, dass die Haut dieser Insecten der harten und lederartigen Substanz sehr ähnlich ist, welche die Flügeldecken und einen Theil des Körpers gewisser Coleopteren

bildet. Es ist bekannt, dass diese Substanz vor ungefähr 30 Jahren von Odier untersucht wurde, und dass man derselben den Namen *Chitin* gegeben hat.

Die von mir angestellten Versuche zeigen hinsichtlich der Haut des Seidenwurmes, dass diess weiche und membranöse Gewebe, wenn es mit Hülfe des Wassers und Alkohols von allen dasselbe verunreinigenden Substanzen getrennt worden ist, durch lange anhaltendes Kochen in Wasser keine merkliche Veränderung erleidet; jedoch enthält die Flüssigkeit eine geringe Menge einer stickstoffhaltigen Materie aufgelöst, welche, wenn die Flüssigkeit durch Eindampfen concentrirt ist, durch Gerbsäure, Chlor und Alkohol präcipitirt wird.

Man kann wohl annehmen, dass durch die Einwirkung des Wassers und einer Hitze von +100° ein sehr geringer Theil dieser Haut in eine gelatinöse Substanz umgewandelt ist.

Nach der Behandlung mit kochendem Wasser hat das Gewebe dasselbe Aussehen und dieselbe Consistenz; in einer Auflösung von kaustischem Kali (3 Th. Wasser, 1 Th. Kali in Alkohol) erhitzt, bleibt es unverändert, eben so wie die hornartigen Theile der Insecten; diese Unveränderlichkeit der Haut des Seidenwurmes durch eine so kaustische Flüssigkeit, welche sonst alle membranösen Gewebe, selbst die festesten der anderen Thiere, so leicht auflöst, ist eine merkwürdige Eigenschaft, welche sich ohne Zweifel auch noch bei anderen Thierarten derselben Classe auffinden lassen wird, wenn nur erst die Untersuchung weiter auf dieselben ausgedehnt wird.

Die organische Materie, welche diesem Gewebe zum Grunde liegt, kann wegen dieser Eigenthümlichkeit nicht mit irgend einer der in den Geweben der Wirbelthiere unmittelbar enthaltenen Substanzen verglichen werden, weder mit der Epidermis, noch mit Hornhaut, welche in der Wärme durch eine Kaliauflösung leicht angegriffen und vollständig aufgelöst werden. Die concentrirte Salpetersäure jedoch, welche diese Gewebe verändert, indem sie dieselben sogleich gelb färbt, greift auch die Haut des Seidenwurmes an und löst dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur vollständig auf, ohne jedoch die Substanz oder die Auflösung gelb zu färben.

Das letztere Verhalten, welches auch bei der organischen Materie der Flügeldecken der Coleopteren beobachtet worden

ist, scheint also zu beweisen, dass die Haut des Seidenwurmes in chemischer Hinsicht durchaus gleichbedeutend ist mit den harten und membranösen Theilen der Mehrzahl der Insecten.

Ich habe die Unlöslichkeit dieser organischen Materie in einer concentrirten Kalilösung benutzt, um dieselbe unmittelbar aus dem ganzen Seidenwurm darzustellen, indem ich nur unter dem Bauche zwei kleine Einschnitte anbrachte, und ich habe auf diese Art ein wirkliches Hautskelett erhalten, merkwürdig wegen seiner Durchsichtigkeit, welche alle die zahlreichen Tracheenverzweigungen erkennen liess. Als ich dieselbe Operation bei geflügelten Insecten aus der Ordnung der Coleopteren und Dipteren machte, erkannte ich, dass das Hautgewebe derselben aus einer ganz analogen Substanz besteht und dass es selbst möglich ist, nachdem durch die Einwirkung des Kali's die Muskeln, Eingeweide und die in dem Körper dieser Thiere enthaltenen Flüssigkeiten vollständig aufgelöst worden sind, diese Hülle, welche gewöhnlich gefärbt zurückbleibt, durch Eintauchen in eine Auflösung von unterchlorigsaurem Kali zu bleichen.

Durch diesen einfachen Process habe ich in kurzer Zeit das äussere Skelett mehrerer Insecten darstellen können, indem dasselbe vollständig die Gestalt des Thieres beibehielt und noch mit dem Flugapparate desselben versehen war.

Die entfärbende Einwirkung der Auflösung des unterchlorigsauren Kali's auf diese farbigen Decken ist von der Art, dass das Skelett einer gemeinen grossen Fliege in weniger als einem halben Tage hat gebleicht werden können.

Das Vorhandensein dieser organischen Materie in der Haut der Raupen und der Hautbedeckung der Insecten verschiedener Ordnungen hat mich bewogen, zufolge der Untersuchung, welche ich hierüber begonnen habe, dieselbe mit dem Namen *Entomaderme* zu bezeichnen, ein Name, der mir für diese Substanz passender scheint als der des *Chitin*, welchen Odier derselben früher gegeben hat.

Die neueren Versuche, welche ich mit dieser in den Raupen gefundenen und vergleichsweise auch bei den vollkommenen Insecten untersuchten Materie angestellt habe, haben mir bewiesen, dass dieselbe stickstoffhaltig sei, obgleich Odier behauptet hat, dieselbe gebe keine ammoniakalische Producte bei

ihrer Zersetzung durch die Wärme. Ich bin zu diesem Resultate, welches dem dieses Chemikers ganz entgegengesetzt ist, gelangt, indem ich von jeder dieser beiden Substanzen eine kleine Menge mit Kalium verbrannte. Beide haben unter den Producten ihrer Verbrennung dieselbe Menge von Cyankalium geliefert, dessen Bildung die Gegenwart des Stickstoffes unter den constituirenden Elementen deutlich nachweist.

Ich habe mir vorgenommen, diese Versuche auf verschiedene Gattungen der Gliederthiere auszudehnen und in ein gründlicheres Studium dieses neuen Grundstoffes einzugehen, welcher einer grossen Anzahl von Insecten eigenthümlich zu sein scheint, aber bei anderen Thieren derselben Classe nicht vorhanden ist. Schon habe ich mich überzeugen können, dass die Haut der Arachniden aus derselben gebildet ist, aber die gewisser Anneliden (des Sandwurmes und des Regenwurmes) von anderer Natur ist und sich wegen seiner Auflöslichkeit in Kali mehr der Haut der Thiere höherer Ordnungen nähert.

LI.

Ueber die Bezoare.

Von

GUIBOURT.

(Compt. rend. T. XVI. p. 130.)

Seit Fourcroy und Vauquelin angegeben hatten, dass die häufigsten und grössten Bezoare der Thiere aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia beständen, hat diese Meinung so wenig Widerspruch erfahren, namentlich in Beziehung auf das Pferd, dass man bis jetzt fast allgemein angenommen hat, alle Darmconcretionen des Pferdes beständen aus diesem Salze. Es ist daher sehr bemerkenswerth, dass unter fünf Concretionen, welche ich untersucht habe, keine diese Zusammensetzung zeigt.

Der erste dieser Steine, von einem Pferde und nicht weniger als 1088 Gr. schwer, besteht aus oxalsaurem Kalk, mit einer kleinen Quantität von schwefelsaurem Kalk. Ich glaube, es ist das erste Mal, dass man in den Bezoaren diese Zusammensetzung gefunden hat.

Ein zweiter Stein eines Pflanzenfressers, von 125 Gr., welchen ich schon lange Zeit besass, zeigte mir genau dieselbe Zusammensetzung. Ein dritter, den ich von Hrn. Lassaigne erhielt, als einen Pferdedarmstein, war folgendermaassen zusammengesetzt:

Kohlensaure Kalkerde	43,55
oxalsaure Kalkerde	34,30
schwefelsaure Kalkerde	2,85
kohlensaure Magnesia	2,34
Fette, eine gelbe Substanz u. Chlornatrium	1,34
Extractivstoff	1,17
Pflanzentheile, gelbe Substanz, Schleim	13,02
Wasser	1,43
	100,00.

Ein vierter Stein, als occidentalischer Bezoar bezeichnet, bestand aus phosphorsaurem Kalk, gemengt mit etwas phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. Es schien mir wenig wichtig, das genaue Verhältniss darin zu bestimmen, aber ich konnte an diesem Bezoar eine Bemerkung machen, die ich nicht für uninteressant halte.

Fourcroy und Vauquelin rechneten unter die Bezoare der Thiere Steine aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, Steine aus phosphorsaurer Magnesia und Steine aus saurem phosphorsaurem Kalk, manchmal etwas phosphorsaure Magnesia enthaltend. Es war hierbei keine Rede von neutralem oder basisch-phosphorsaurem Kalk, deren Gegenwart in den Steinen wohl wahrscheinlicher war als die eines sauren phosphorsauren Salzes. Auch hat Vauquelin später zu dieser Classification Steine aus phosphorsaurem Kalk hinzugefügt, was Berzelius nicht verhindert hat, zu bemerken, dass die Existenz der Steine aus saurem phosphorsaurem Kalk nichts weniger als wahrscheinlich sei.

Beim Analysiren des eben erwähnten vierten Bezoars fand ich aber nun, dass derselbe, nachdem er in Wasser gekocht, darin das Drittel seines Gewichtes verlor und eine Auflösung von saurem phosphorsaurem Kalk, gemengt mit etwas phosphorsaurer Magnesia, lieferte. Es schien demnach, dass Vauquelin Grund gehabt hatte, Steine aus saurem phosphorsaurem Kalk

anzunehmen; indem ich aber den in Wasser unlöslichen Rückstand untersuchte, fand ich ihn zusammengesetzt aus sesquibasisch-phosphorsaurem Salz, es war daher gewiss, dass der Stein aus neutralem phosphorsaurem Salz bestand, welches sich durch das Kochen im Wasser in lösliches saures und in unlösliches basisches Salz umgewandelt hatte. Ich habe übrigens durch Versuche bewiesen, dass der neutrale und selbst etwas basisch-phosphorsaure Kalk, wie man ihn immer künstlich erhält, sich auf dieselbe Weise in kochendem Wasser zersetzt. Die neutrale phosphorsaure Magnesia erleidet dieselbe Zersetzung; selbst die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia verliert durch langes Kochen in Wasser ihr ganzes Ammoniak und verwandelt sich in lösliche zweifach-phosphorsaure Magnesia und in unlösliches basisch-phosphorsaures Salz.

Ich übergehe eine fünfte Art von Bezoaren, welche, wie ich glaube, aus Asien stammen und aus phosphorsaurem Kalk, gemengt mit einer kleinen Menge phosphorsaurer Magnesia, bestanden, die beide neutral und in Wasser zersetzbar waren, und ich gelange zu den wahren orientalischen Bezoaren, welche Fourcroy und Vauquelin unter dem Namen der harzigen Bezoare beschrieben haben und von denen sie zwei Arten unterscheiden, die grünen harzigen Bezoare und die braungelben.

Ich kann die Genauigkeit dieser Unterscheidung selbst bestätigen und ich werde mich dabei aufhalten, in Betracht der Gegenwart der Lithofellinsäure in der einen von beiden Arten und der Abwesenheit derselben in der andern.

Die erste Art der harzigen Bezoare ist aus concentrischen Lagen verschiedener Nüancen von Grün gebildet.

Ohne irgend eine krystallinische Structur anzunehmen, zeigt dieser Bezoar den scharfen und glänzenden Bruch eines Stückes Harz; er ist zerbrechlich, hat ein specifisches Gewicht von 1,132, ist bitter von Geschmack und besitzt einen aromatischen Pflanzengeruch; er ist leicht schmelzbar, brennt mit Flamme, ist löslich in Alkohol, selbst in der Kälte, und wenn die Flüssigkeit erwärmt und concentrirt worden war, oder wenn man sie hinreichend abdampfte, so krystallisirt eine weisse und glänzende Substanz heraus, wie sie Fourcroy und Vauquelin erhielten und welche Göbel *Lithofellinsäure* genannt hat, nachdem er die Eigenschaften derselben genauer studirt hatte.

Die zweite Art der harzigen Bezoare ist von einer fahlen Farbe, besitzt concentrische Lagen und den harzigen Bruch wie die vorhergehende. Das specifische Gewicht ist 1,595. Sie schmilzt nicht im Feuer und ist sehr wenig löslich in Alkohol, selbst mit Hülfe der Wärme; indessen scheidet der erkaltete Alkohol eine krystallinische Substanz aus, welche sich von der Lithofellinsäure durch eine viel geringere Löslichkeit in Alkohol und durch ihre Unlöslichkeit in Ammoniak unterscheidet, welches sie übrigens ihrer Natur nach verändert und ihr die Löslichkeit in Alkohol so wie die Eigenschaft zu krystallisiren benimmt.

Der in Alkohol unlösliche Theil des fahlen Bezoars besteht vornämlich aus jener gelben Substanz, von welcher Thénard die Existenz in den Gallensteinen einer grossen Anzahl Thiere nachgewiesen hat und an welcher ich einige neue Eigenschaften erkannt habe; aber dieser Rückstand enthält noch andere Bestandtheile mit interessanten Reactionen, welche erst dann nachgewiesen und untersucht werden können, wenn man eine grössere Menge von ersterer Substanz dazu wird verwenden können.

Was den Ursprung dieser Concretionen betrifft, so scheint mir der in Rede stehende fahle Bezoar identisch zu sein mit demjenigen, welchen der Schach von Persien im Jahre 1808 an Napoleon schickte und dessen chemische Untersuchung Berthollet anvertraut wurde. Es ist diess wahrscheinlich auch der Schweinestein (*pierre de porc*), von dem in sehr vielen Werken gesprochen worden ist, welche Meinung übrigens dadurch unterstützt wird, dass der Geruch, welchen dieser Bezoar von sich giebt, wenn man ihn schneidet oder pulverisirt, gänzlich dem Geruche gleicht, welcher sich aus einem Gemenge von Schweineblut mit Schwefelsäure entwickelt.

Die grünen harzigen Bezoare, welche man jetzt auch lithofellinsäurehaltige nennen kann, scheinen mir diejenigen von der Pasenziege aus Persien zu sein, wie sie Kämpfer beschreibt. Kämpfer sucht zu beweisen, dass die Bezoare fast unmittelbar ihre Bildung und besonderen Eigenschaften den harzigen Säften einiger Pflanzen verdanken, welche die Ziegen in gewissen Gegenden Persiens abweiden, und hierbei habe ich eine andere Thatsache erwähnt, die mir schon lange gezeigt

hatte, dass es eine merkwürdige Uebereinstimmung zwischen den herrschenden Pflanzen einer Gegend und gewissen Secretionen der dieselbe bewohnenden Thiere giebt. Jetzt wird unstreitig nichts natürlicher erscheinen, denn wenn es erwiesen ist, dass die pflanzenfressenden Thiere ihre Nahrungsmittel nicht bereiten, sondern die in den Pflanzen schon gebildeten aufnehmen, warum sollten diese Thiere Harze, flüchtige Oele, färbende Substanzen bilden, welche ihnen unnütz oder schädlich sind und die nur als Excretionen abgeschieden werden? Vor einigen Jahren würde ich kaum gewagt haben, diess zu sagen; folgende Thatsache indess hat mich zu dieser Annahme geführt.

Es giebt zwei Arten von Castoreum, die eine kommt aus Canada und von der Hudsonsbay, die andere aus Sibirien. Die beiden Producte eines und desselben Thieres sind an Geruch und Zusammensetzung sehr verschieden.

Das amerikanische Castoreum besitzt einen Geruch, welchen ich analog dem Harzgeruche mehrerer Fichten gefunden habe, namentlich der *pin laricio*, welche dieselbe ist als die in Nordamerika so verbreitete rothe Kiefer, deren harzige Rinde dem Biber von Canada zur Nahrung dient. Es ist nicht zu verwundern, wenn man das Harz und namentlich den concentrirten aromatischen Bestandtheil in einer von den Drüsen des Bibers abgesonderten Flüssigkeit wiederfindet. Das sibirische Castoreum besitzt einen starken Geruch nach Juchten, welcher kein anderer ist als der Geruch des durch Wärme aus der Birkenrinde erhaltenen Oeles, und dieser Baum findet sich im Norden der alten Welt von Norwegen bis Kamtschatka sehr häufig verbreitet. Ueberdiess ist wohl noch zu bemerken, dass der kohlensaure Kalk ein Hauptbestandtheil der Birkenrinde ist und dass derselbe ein Viertel bis ein Drittel im Castoreum von Sibirien ausmacht, während er sich im Castoreum von Canada nicht vorfindet, und man wird überzeugt sein, dass die Verschiedenheit beider Secretionen nur auf der Verschiedenheit der Rinden beruhe, deren Bestandtheile sie hervorbringen. Eben so kann die Verschiedenheit des Geruches und der Eigenschaften der verschiedenen Moschusarten nicht anders erklärt werden als durch die Verschiedenheit der Pflanzen, von denen sich das Moschusthier ernährt.

LII.

Auszug aus einer Abhandlung über die Menge der von dem Menschen durch die Lunge ausgeathmeten Kohlensäure.

Von

ANDRAL u. GAVARRET.

(Compt. rend. 16. Janv. 1843.)

1) Die Menge der durch die Lunge in einer gewissen Zeit ausgeathmeten Kohlensäure ist nach dem Alter, dem Geschlechte und der Constitution des Körpers verschieden.

2) Bei dem Manne wie bei der Frau modificirt sich diese Menge nach dem Alter, unabhängig von dem Gewichte der dem Versuche unterworfenen Individuen.

3) In allen Perioden des Lebens, zwischen dem achten Jahre und dem vorgerücktesten Alter, unterscheiden sich der Mann und die Frau durch die Verschiedenheit der Menge der durch ihre Lungen in einer gegebenen Zeit ausgeathmeten Kohlensäure. Unter übrigens gleichen Umständen haucht der Mann immer eine beträchtlichere Menge davon aus als die Frau. Diese Verschiedenheit ist hauptsächlich merklich zwischen dem 16. und 40. Jahre, während welcher Epoche der Mann fast zweimal so viel Kohlensäure liefert als die Frau.

4) Bei dem Manne wächst die Menge der ausgeathmeten Kohlensäure von 8. bis zum 30. Jahre ohne Aufhören, und dieses stetige Wachsen wird plötzlich sehr gross in der Periode der Pubertät. Nach dem 30. Jahre fängt die Ausathmung der Kohlensäure an abzunehmen, und diese Abnahme findet stufenweise um so merklicher statt, je mehr sich der Mann dem höhern Alter nähert; von diesem Puncte an bis zur letzten Grenze des Lebens kann die Ausathmung der Kohlensäure durch die Lunge wieder dieselbe werden, wie sie es gegen das Alter von 10 Jahren war.

5) Bei dem Weibe nimmt die Ausathmung der Kohlensäure nach denselben Gesetzen zu wie bei dem Manne während der ganzen Dauer der Kindheit; aber zur Zeit der Pubertät, während zugleich die Menstruation eintritt, hört diese Ausathmung, im Gegentheile wie es bei dem Manne der Fall war, plötzlich

in ihrer Zunahme auf und bleibt stationär (beinahe wie sie es in der Kindheit war), so lange die menstruellen Perioden sich in ihrem regelmässigen Zustande erhalten. Vom Aufhören der Menstruation an vermehrt sich die Menge der durch die Lunge ausgeathmeten Kohlensäure beträchtlich, nachher nimmt sie, wie bei dem Manne, ab, je nachdem sich die Frau dem höheren Alter nähert.

6) Während der ganzen Zeit der Schwangerschaft erhöht sich die Aushauchung der Kohlensäure durch die Lunge bis zu demselben Puncte wie bei den Frauen, welche nicht mehr menstruirt sind.

7) Bei beiden Geschlechtern und in jedem Alter ist die durch die Lunge ausgehauchte Menge Kohlensäure um so grösser, je stärker die Constitution und je entwickelter das Muskelsystem ist *).

LIII.

Untersuchung des Wassers aus dem artesischen Brunnen des Posthauses von Alfort.

Von

LASSAIGNE.

(Compt. rend. T. XVI.)

Der Civilingenieur Degousée unternahm mit gutem Erfolg das Bohren eines artesischen Brunnens im Garten des Postmeisters von Alfort. Dieser Brunnen, der eine Tiefe hat von 54 Meter, liegt 70 Meter von dem linken Ufer der Marne entfernt, unterhalb der Brücke von Charenton. Das Wasser, welches bis 4 Meter über den Boden hervorspringt, ist vollkommen klar und durchsichtig und besitzt weder einen Geruch noch einen besondern Geschmack.

---

*) Das letztere Resultat findet sich durch andere Thatsachen bestätigt, in welchen zufolge einer pathologischen Schwächung der Constitution die Aushauchung der Kohlensäure durch die Lunge abgenommen hat.

Ich habe die physikalischen und die chemischen Eigenschaften dieses Wassers untersucht und ich habe gefunden, dass seine Temperatur an der Mündung einer Zinkröhre von 0,08 M. im Durchmesser, aus welcher dasselbe heftig hervorsprudelt, + 14° C. beträgt. Die Temperatur des Wassers eines gewöhnlichen Brunnens, des tiefsten der Umgegend (11,3 M.) ist gleich + 11,7° C.

Dieses Wasser, der Einwirkung chemischer Reagentien unterworfen, zeigte alle die Eigenschaften, welche man bei dem Wasser der gewöhnlichen Brunnen in der Umgegend von Paris bemerkt; beim Abdampfen zur Trockenheit erhält man von 1 Ltr. 1,298 Gr. eines weissen, leicht an der Luft zerfliessenden Rückstandes. Dieser Rückstand war zusammengesetzt aus:

Chlornatrium	0,035 Gr.
Chlormagnesium	0,073 -
schwefelsaurer Magnesia	0,687 -
schwefelsaurem Kalk	0,313 -
kohlensaurem Kalk	0,181 -
kohlensaurer Magnesia	0,007 -
Spuren von Eisenoxyd	0,000 -
	1,296 Gr.

Dieses Wasser, welches sich rücksichtlich seiner Zusammensetzung dem Wasser der gewöhnlichen Brunnen nähert, ist merkwürdig wegen der Menge Magnesia, welche es enthält.

LIV.

Vanadinsäuregehalt des hyacinthrothen Pechurans (Gummierzes von Breithaupt) von Johanngeorgenstadt.

Von

C. KERSTEN.

Die Auffindung eines Vanadingehaltes im Uranpecherze durch Wöhler veranlasste mich, das genannte Mineral, welches Herr Berghauptmann Freiesleben in seinen *Beiträgen zur mineralogischen Kenntniss von Sachsen (2. Lfg. S. 187)* beschrieben hat und das ich im Jahre 1833 (Schweig-

ger's *Journal Bd. XLVI. S. 18*), wo mir das Vanadin noch ganz unbekannt war, zerlegte, auf einen Gehalt an diesem Metalle zu prüfen. Dieser, obschon sehr gering, wurde leicht mit Sicherheit nachgewiesen. Wird das Mineral mit 3 Th. Soda im Platintiegel geschmolzen und die erhaltene Masse mit Wasser ausgekocht, so erhält man, nach Abfiltration des unlöslichen Rückstandes, eine farblose Flüssigkeit, die nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure blassgelb erscheint, auf Zusatz von Ammoniak sich entfärbt und, völlig neutralisirt, mit Gallusauszug sogleich einen blauen, mit Kaliumeisencyanür einen hydratischen gelblich-grünen Niederschlag bildet und durch Schwefelammonium braun gefärbt wird. Der Niederschlag, welchen essigsaures Blei in der neutralen Flüssigkeit bewirkt (wesentlich in phosphorsaurem Blei bestehend), zeigt vor dem Löthrohre gegen Borax und Phosphorsalz die bekannten Reactionen des Vanadins. Schon durch Kochen des fein zerriebenen Minerals mit einer concentrirten Sodaauflösung lässt sich das Vanadin, das als Vanadinsäure in diesem Minerale ist, daraus ausziehen.

In der vor einiger Zeit zu Johanngeorgenstadt vorgekommenen schönen Abänderung krystallisirten Uranglimmers konnte dagegen keine Spur von Vanadinsäure aufgefunden werden.

LV.

Ueber die Yttererde.

Von

H. ROSE.

(Aus d. Bericht. der Berliner Academie.)

Bei Untersuchung eines Orthits von der Insel Hitterö bei Norwegen, den der Verf. vom Prof. Keilhau in Christiania erhalten und zuerst für Gadolinit gehalten hatte, fand sich Beryllerde, deren Anwesenheit in den Orthiten bisher nicht wahrgenommen worden ist. Dieser Umstand führte zu Untersuchungen über die Anwesenheit oder Abwesenheit der Beryllerde in den Gadoliniten, deren Gegenwart in denselben von verschiedenen Chemikern theils nachgewiesen, theils geläugnet worden ist. Der Verf. überzeugte sich, wie diess auch schon Scheerer

gethan, dass durch Kalihydrat die Beryllerde von anderen Oxyden nicht geschieden werden könne, ja dass selbst bisweilen bei Gegenwart von Yttererde, Eisenoxyd, den Oxyden des Cers, Lanthans u. s. w. nichts von derselben aufgelöst werde.

Um die Gegenwart der Beryllerde mit Sicherheit in den Gadoliniten aufzufinden, wurde zuerst aus denselben auf die bekannte Weise die Kieselsäure ausgeschieden. Die von derselben getrennte chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit wurde durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Kohle gemengt und die Mengung bei erhöhter Temperatur mit Chlorgas behandelt. Es verflüchtigte sich viel Eisenchlorid und Chlorberyllium so wie etwas Chloraluminium, aber kein Chloryttrium. Es war indessen nicht möglich, die ganze Menge der flüchtigen Chloride durch eine Operation vollkommen abzuscheiden. Die kohlige Masse wurde daher mit Wasser behandelt, die filtrirte Auflösung mit Ammoniak gefällt und der entstandene Niederschlag von Neuem einer Behandlung mit Chlor und Kohle unterworfen. Es musste diese Operation noch zum dritten Male wiederholt werden, um die letzten Spuren der flüchtigen Chloride zu verjagen.

Es war auffallend, unter den flüchtigen Chloriden nicht Chloryttrium zu finden, das in den Lehrbüchern der Chemie als ein flüchtiges Chlorid beschrieben wird. Der Verf. hat sich indessen überzeugt, dass Yttererde, welche von aller Beryllerde befreit worden ist, durch Behandlung mit Chlor und Kohle kein flüchtiges Chlorid giebt. Das flüchtige Chlorid, welches man aus der Yttererde erhalten hat, ist Chlorberyllium gewesen, da alle früher dargestellte Yttererde Beryllerde enthielt. Da man nun das metallische Yttrium aus dem flüchtigen Chloride dargestellt hat, so ist dasselbe wohl offenbar Beryllium gewesen.

Die kohlige Masse, von welcher die flüchtigen Chloride verjagt worden waren, wurde mit Wasser behandelt, die filtrirte Auflösung mit Schwefelsäure versetzt und zur Krystallisation abgedampft. Es wurden Krystalle von schwach rosenrother Farbe erhalten, die sich in Wasser sehr langsam auflösten und alle Eigenschaften der schwefelsauren Yttererde zeigten, wie sie von Berzelius angegeben werden. Die rosenrothe Farbe ist aber der schwefelsauren Yttererde in sofern nicht wesentlich, als aus der sauren Mutterlauge ein beinahe ganz farbloses

Salz erhalten wurde, das indessen dieselbe Form wie das rosenröthliche hatte.

Das schwefelsaure Salz behielt die röthliche Farbe und veränderte auch nicht seine Krystallform, als es durch schwefelsaures Kali von den Oxyden des Cers, Lanthans und Didyms befreit worden war. Es hatte übrigens dieselbe Zusammensetzung, wie sie Berzelius angiebt; auch das Chloryttrium ist so zusammengesetzt, wie es die Berechnung ergiebt, wenn das von Berzelius angenommene Atomgewicht des Yttriums zu Grunde gelegt wird.

Der Verf. hat den Körper, welcher die Ursache der röthlichen Farbe der schwefelsauren Yttererde ist, nicht weiter untersucht.

Das metallische Yttrium wurde theils aus dem Fluoryttrium, theils aus dem Chloryttrium vermittelst Natrium dargestellt. Der Verf. erhielt ein grauschwarzes Pulver, welches aber ausser Yttrium noch viele Yttererde enthielt.

LVI.

Kurze Notizen.

Von
Prof. JUCH in Schweinfurt.

(Fortsetzung von Heft 4. S. 270.)

Zerstörung des Glases durch Königswasser. Wenn man Salpetersäure und Salmiak in einem Glaskolben erhitzt, so wird das Glas so sehr zerfressen, dass man es leicht mit einer Nadel durchstechen kann. Sind schon solche Beobachtungen anderweitig gemacht?

Literatur.

Grundlehren der Chemie für Jedermann, von Dr. F. F. Runge, a. o. Prof. Dritte vermehrte Aufl. Mit 82 Tafeln, worauf die chemischen Verbindungen in Natur befindlich sind. Berlin 1843. Verlag von G. Reimer. 8. 2 Thlr.

Chemische Tabellen zur Analyse der unorganischen u. organischen Verbindungen. Ein Handbuch in Tabellenform zum Gebrauch bei analytisch-chemischen Untersuchungen, v. Dr. H. Wackenroder. 1. Th. Unorganische Verbindungen. Tafel I-XIV. Fünfte vermehrte Aufl. Jena, in der Cröker'schen Buchhandlung. 1842-1843. gr. Fol.

LVII.

Untersuchung über die Salpetersäure.

Von

E. MILLON.

(*Annales de chim. et de phys. Sept. 1842. p. 73.*)

Der Wunsch, die Untersuchung der Sauerstoffverbindungen des Chlors zu vervollständigen, bewog mich, mit besonderer Sorgfalt die Einwirkung der Salpetersäure auf das chlorsaure Kali zu beobachten; aber bei Abänderung der Umstände dieser Einwirkung gelangte ich zu der Einsicht, dass die Reinigung der Salpetersäure eine Aufgabe wäre, die noch nicht gehörig erörtert sei, und dass die bis jetzt unbemerkten oder vielmehr, als von zu geringer Wichtigkeit, vernachlässigten Zersetzungen ihre Eigenschaften auf eine bemerkbare Weise verändern. Ich hoffte daher, einige wesentliche Thatsachen zur Beschreibung eines der vorzüglichsten Reagentien in der Chemie hinzufügen zu können, und liess meine erste Untersuchung liegen, um eine gewiss nothwendigere und wichtigere Untersuchung zu beginnen.

Der natürliche Zusammenhang der Sachen nöthigte mich bald, von einem neuen Gegenstande zu einem andern ältern und von der Entdeckung eines ganz neuen Punctes zur Prüfung von dem überzugehen, was sehr wohl festgestellt zu sein schien. Um die Resultate meiner Untersuchungen mit einiger Ordnung aufzustellen, werde ich zuerst die Reinigung der Salpetersäure, hierauf ihre Destillation, ihre verschiedenen Wassergehalte und die Constitution einiger salpetersaurer Salze betrachten; ich werde schliessen mit der Aufstellung einiger Reactionen, welche nach ihren verschiedenen Zuständen variiren, und die Theorie der Oxydation in gewissen Fällen aus einem neuen Gesichtspuncte darstellen.

Reinigung der Salpetersäure.

Die gewöhnliche Reinigung besteht darin, die Säure mit salpetersaurem Silberoxyd zu behandeln. Man trennt durch Abgiessen die Salpetersäure vom abgesetzten Chlorsilber, dessen

Gegenwart in der Retorte das Destilliren sehr erschwert; man kann für den Fall, dass Schwefelsäure vorhanden ist, auch salpetersauren Baryt zusetzen. Vauquelin giebt ferner noch ein Verfahren an (*Annal. de chim. T. XXX. p. 77*), nach welchem man 30 Gr. feingepulverte Bleiglätte auf 1 Kilgr. Säure zusetzt und die Flüssigkeit, welche man nach 24 Stunden abgiesst, während welcher Zeit man sie fünf- bis sechsmal umrühren muss, zu destilliren.

Wird die Säure auf diese Art gereinigt, so bleibt salpetrige Säure darin, die die Säure nicht färbt, wenn sie in geringer Menge vorhanden, oder auch, wenn die Säure verdünnt ist.

Um den Einfluss dieses Theiles salpetriger Säure zu beweisen, werde ich in der Folge zeigen, dass Spuren davon, welche in sehr verdünnter Säure enthalten sind, hinreichen, um das Jod aus den Jodverbindungen, den Schwefel aus den Einfach-Schwefelverbindungen niederzuschlagen, so wie um die Eisenoxydulsalze braun und das Kaliumeisencyanür grün zu färben, während die reine verdünnte Salpetersäure die Einfach-Schwefelverbindungen zersetzt, ohne sie zu trüben, kein Jod aus seinen Verbindungen mit Alkalien ausscheidet und weder die Eisenoxydulsalze, noch das Kaliumeisencyanür färbt.

Ich füge noch hinzu, dass das Indigblau, welches durch sogar schwache salpetrige Salpetersäure entfärbt wird, seine Farbe bei der Einwirkung von beträchtlichen Mengen reiner, bis zu demselben Grade verdünnter Salpetersäure beibehält, dass die sehr intensive grüne Farbe, welche die Salpetersäure dem Urin mittheilt, in welchem man das Vorhandensein des färbenden Stoffes der Galle vermuthet, nur von der salpetrigen Säure herrührt.

Endlich ist die theilweise Zersetzung des Harnstoffes, welche man bei seiner Bereitung der Einwirkung der Salpetersäure auf die Chlorverbindungen des Harns zuschreibt, hauptsächlich stets das Resultat der directen Einwirkung der salpetrigsauren Verbindung; sie kann auch das Resultat einer Bildung von salpetriger Säure aus dem entstandenen Königswasser sein, ich muss jedoch schon jetzt bemerken, dass die Salpetersäure von 1,32 specifischem Gewicht, welche ziemlich genau die im Handel vorkommende Säure vorstellt, recht gut einige Zeit mit rauchender Chlorwasserstoffsäure gemengt bleiben kann, ohne dass sich

irgend eine Färbung zeigt; diese erzeugt sich nur sehr langsam, wird aber durch Einwirkung von Wärme sehr beschleunigt. Man wird also ziemlich schwer begreifen, dass sich in dem gewöhnlichen Falle der Darstellung des salpetersauren Harnstoffes Königswasser erzeugen könnte. Diese Thatsachen, hoffe ich, werden hinreichen, um die Sorgfalt zu rechtfertigen, welche ich angewandt habe, um die Salpetersäure von den geringsten Spuren salpetriger Säure zu befreien; übrigens werde ich weiter unten noch weniger vorauszusehende Einwirkungen anführen.

Wenn die Salpetersäure, nach der Reinigung mit salpetersaurem Silberoxyd oder mit Bleiglätte, zweckmässig destillirt worden ist, so genügt es, sie einige Augenblicke, vor organischen Körpern, welche sich darin absetzen könnten, geschützt, kochen zu lassen, um sie vollständig von salpetriger Säure zu befreien; man kann auch die zuerst überdestillirte Säure bei Seite setzen, da sie die ganze Menge salpetrige Säure in einigen Augenblicken mit sich fortreisst, wenigstens dann, wenn die Säure keine organischen Körper aufgelöst enthält, was ziemlich oft der Fall ist, und dann ist die Säure während eines grossen Theiles der Destillation salpetrigsauer. In allen Fällen entfernt man die salpetrige Säure vom Anfang der Destillation an, mag die Säure organische Substanzen enthalten oder nicht, durch den Zusatz von ungefähr 1 Gr. saurem chromsaurem Kali auf 100 Gr. Säure. Die salpetrige Säure nimmt Sauerstoff aus der Chromsäure auf. Die Einwirkung dieser Säure auf die oxydirenden Körper ist schon seit langer Zeit von den Chemikern bemerkt worden, denn Weltz (*Annal. de chim. T. VI. p. 46*) beobachtete, dass man durch Destilliren der salpetrigen Salpetersäure über schwarzem Manganoxyd dieselbe farblos erhalte; aber diess gilt nicht für alle Grade der Concentration, wie ich weiter unten zeigen werde.

Es ist nicht eine unter den schon angegebenen Reactionen, welche nicht geeignet ist, die Gegenwart von salpetriger Säure in der Salpetersäure nachzuweisen, und die nicht von grösserer Empfindlichkeit wäre als das schwefelsaure Manganoxydul, das einzige Reagens, welches man bis jetzt zu diesem Zwecke angewandt hat. Ich habe die Anwendung des aufgelösten Schwefelwasserstoffgases vorgezogen, welches ausserordentlich

empfindlich ist; man muss die Säure mit ihrem gl
zweifachen Volumen Wasser verdünnen, und die g
Spuren salpetriger Säure scheiden Schwefel aus, der
sigkeit opalisirend macht; es erzeugt sich zu glei
Ammoniak, dessen Bildung schon Austin bei der Ei
von Schwefelwasserstoff auf salpetrige Säure beme
Rollo, Verfasser einer Abhandlung über den Diabe
schon bemerkt, dass Salpetersäure, zum Räuchern an
nur bei einem höhern Grade der Concentration den üble
des mephitischen Gases zerstöre (*Annal. de chim.* T
p. 214).

Der Zusatz von doppelt-chromsaurem Kali reicht
alle mehr oder weniger wasserhaltigen Säuren, we
einer Säure erhalten werden, deren specifisches Gewi
nicht übersteigt, im Zustande der Reinheit darzustellen;
die Säuren von höherem specifischem Gewicht muss
anderen Mitteln schreiten. Kein Oxyd ist im Stande,
der salpetrigen Säure zu befreien. Die Säuren von
specifischem Gewichte können nicht destillirt werden,
man es behauptet hat; sie zersetzen sich unter Ein
Wärme, und diess ist die Schwierigkeit, welche bei ih
nigung bleibt.

Um diese concentrirten Säuren zu erhalten, ist es
anfangs durch Destillation das erste Drittheil der im
vorkommenden Salpetersäure, von welcher man ausg
trennen, indem man in die Retorte Platindraht oder bes
tinschwamm bringt; man entreisst so dem ersten Drittl
Säure mehr als die Hälfte Wasser, welches sie entl
wenn man zum Zurückgebliebenen in der Retorte sein
Volumen vorher concentrirter Schwefelsäure setzt, so er
schon durch die erste Destillation eine Salpetersäure,
durch theilweise Destillationen die concentrirtesten Säure
kann.

Bei der Destillation mit Schwefelsäure nimmt di
tersäure stets beträchtliche Mengen derselben mit fo
darf nicht hoffen, die ganze Salpetersäure wieder zu
denn die Schwefelsäure in der Retorte enthält noch davo
auch die Temperatur bis 360° erhöht worden ist. D
bindung der Schwefelsäure und Salpetersäure, welche

mann beschrieben hat, hat sich ohne Zweifel hier gebildet und zersetzt sich nur, wie man sieht, mit einer ausserordentlichen Schwierigkeit. Man begreift, dass unter andern im Destillirgefäss die Verbindung von Schwefelsäure mit Stickoxyd bleibt und dass sich Sauerstoff entwickelt. Ich konnte das letztere Gas in Menge sammeln und habe es ganz rein gefunden.

Nachdem die Salpetersäure durch eine zweite Destillation von der Schwefelsäure, welche sie mit fortgerissen hatte, getrennt worden ist, so ist sie stets sehr salpetrigsäurehaltig; man bringt sie dann in die Flasche, in welcher sie aufbewahrt werden soll, erwärmt diese und lässt einen Strom von sehr gut getrockneter Kohlensäure durchstreichen. Man erhitzt die Säure bis zum Siedepuncte; sobald als dieser Punct erreicht ist, lässt man sie erkalten und fährt mit dem Gasstrome fort. Wenn die Säure ein specifisches Gewicht hat, welches 1,50 nicht übersteigt, so reicht es hin, sie einmal im Kohlensäurestrom zu erhitzen, um eine ungefärbte Säure zu erhalten. Arbeitet man mit einer weniger concentrirten Säure, so muss man zwei- und sogar dreimal bis zum Siedepuncte erhitzen. Wenn man schon durch einmaliges Erhitzen nach dem Erkalten eine fast farblose Säure erhalten hat, so kann man die Reinigung beendigen, indem man etwas sehr weissen salpetersauren Harnstoff zusetzt; die salpetrige Säure wird zersetzt bei Gegenwart von Harnstoff durch die Einwirkung, welche Wöhler gezeigt hat. Die Salpetersäure scheint ohne Einwirkung auf überschüssigen salpetersauren Harnstoff zu sein, man setzt übrigens diesen letztern blos zu, um Stickstoff zu entwickeln.

Destillation und Wassergehalt der Salpetersäure.

Die concentrirteste Salpetersäure, welche durch Anwendung von Wärme und einem Kohlensäuregasstrom erhalten wurde, war völlig farblos, rauchte stark und färbte sich nur dann im directen Lichte, wenn sich die Temperatur bis zu 30 bis 40° erhob. Durch Schwefelwasserstoffgas trübt sie sich nicht, wenn sie vorher mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Wasser verdünnt worden ist. Bei einer der ersten Bereitungen hatte die Säure ein specifisches Gewicht von 1,521 bei 10°; sie enthielt 15,07 p. C. Wasser.

Bei einer zweiten Darstellung besass die Säure dieselben Eigenschaften wie die vorige, ihr specifisches Gewicht war 1,512 bei 20°; das Hydratwasser wurde in zwei Versuchen bestimmt, der erste gab 15,66, der zweite 15,80 p. C.

Die Berechnung giebt für 1 Aeq. 14,24 und für 2 Aeq. 24,94 p. C.

Man kann daher diese Säure ziemlich genau für eine Säure mit 1 Aeq. Wasser ansehen.

Ich habe mich keinesweges gewundert, dass ich mich der theoretischen Zahl nicht mehr näherte, da sie eine Säure ist, die ohne Anwendung von Wärme nicht gereinigt werden kann und die durch Wärme stets zersetzt wird, um so mehr, da sie für das Wasser eine ausserordentliche Verwandtschaft besitzt, welche beständig strebt, bei dem Versuche die Menge des letztern zu vermehren.

Bei den anderen Hydratzuständen findet diess nicht statt, und sie können mit grosser Genauigkeit bestimmt werden.

Um diese Säure im höchsten Grade der Concentration zu erhalten, muss man bei der theilweisen Destillation der concentrirten Salpetersäure nur den Theil nehmen, der bei einer Temperatur unter + 90° in die Vorlage übergeht.

Unsere Autoren haben Säuren beschrieben, deren Wassergehalt nicht 13 bis 14 p. C. überstieg.

In der That gab mir eine zwischen 73 und 88° destillirte Säure ein specifisches Gewicht von 1,552 bei 15° und dieselbe Säure gab mir in einem der ersten Versuche 13,15 p. C. Wasser, 14,13 in einem andern und 16,07 in einem dritten. Ich hatte nach und nach die Menge Säure, mit welcher ich arbeitete, vermehrt, nämlich von 2,051 Gr. bis 8,756 Gr., und die Abweichungen im Versuche erklären sich durch die Umstände, welche die Operation begleiteten. Ich brachte die gewogene Säure in eine Flasche, in welcher eine bestimmte Menge sehr reiner Marmor war, der mit einer kleinen Schicht Wasser bedeckt war. Die entwickelte Kohlensäure konnte nur durch eine Röhre entweichen, die mit einer mit Wasser gefüllten Kugel versehen war; aber da die Flasche ausserdem Luft enthielt, so liess die zugegossene salpetrige Salpetersäure bei Einwirkung des Wassers Stickoxydgas entweichen. Dieses wandelte sich in Untersalpetersäure um, welche eine neue Menge Salpetersäure

gab und das Verhältniss des Wassers um so viel verminderte; bei Anwendung grösserer Mengen von Säure entwich das Stickoxydgas zum Theil mit der Kohlensäure, und für das Verhältniss des Wassers erhielt man also eine höhere Zahl.

Der Siedepunct, den man auf 86° bestimmt hatte, ist nur scheinbar ein bestimmter Punct, welchen alle Säuren über 1,50 specifischen Gewichtes einige Augenblicke zeigen. Man erhält ähnliche Puncte bei 90°, 106°, 112° etc., je nach der Menge der Flüssigkeit, deren specifischem Gewicht, der angewandten Wärme und mehreren sehr veränderlichen Nebenumständen, ohne dass diese Säuren irgend etwas Bestimmtes in ihrer Constitution zeigen. Uebrigens enthalten alle Säuren beträchtliche Mengen salpetrige Säure, wovon sie nur durch die Wärme befreit werden können.

Ich halte es für unnöthig, hier im Einzelnen die specifischen Gewichte und die veränderlichen Wassergehalte zu erwähnen, welche mir diese verschiedenen Säuren gegeben haben; es genügt mir, zu versichern, dass sie nichts Bestimmtes in ihrer Constitution haben.

Die Salpetersäure geht, so mit salpetriger Säure vermischt, mit einem sich vermindernden specifischen Gewichte und bei einem Siedepuncte, der sich bis zu dem letzten bei 123° erhebt, über; die Säure, welche hierauf übergeht, ist ungefärbt, fällt nicht mehr durch Schwefelwasserstoffgas und besitzt ein specifisches Gewicht von 1,484 bei + 18°. Diese ist eine Säure mit 2 Aeq. Wasser, welche Graham in seiner *Chemie* schon beschrieben hat, ohne irgend ein Detail über die Verhältnisse anzugeben, unter welchen sie sich erzeugt; ich habe eine ähnliche Unterlassung über die Säure mit 4 Aeq. bedauert, über welche er Gelegenheit hatte, so sonderbare Beobachtungen zu machen, aber von welcher er sich begnügt, selbst in der Originalmittheilung, nur die Existenz derselben anzugeben.

Ich muss noch über die Säure mit 2 Aeq. Wasser bemerken, dass man sie nur in ziemlich beträchtlicher Menge erhält, wenn man sehr grosse Mengen sehr concentrirte Salpetersäure behandelt; man erhält von 1 Kilogr. höchstens 60 Gr. In der That zeigt die Salpetersäure das Bestreben, immer schwächer zu werden, bis sie einen gewissen Wassergehalt erreicht hat, bei welchem sie eine grosse Beständigkeit besitzt.

Diese beständige Säure haben Dalton und Graham beschrieben. 1 Kilogr. concentrirte Salpetersäure, wie ich sie weiter oben beschrieben habe, lieferte mehr als 600 Gr.

Ich fand, dass diese Säure bei + 18° ein specifisches Gewicht von 1,419 hat; sie destillirt bei 125 bis 128°.

Das in zwei Versuchen bestimmte Verhältniss Wasser gab:

erster Versuch	39,44
zweiter Versuch	39,30,
berechnet	39,92.

Die 60 Gr. von 1 Kilogr. concentrirter Salpetersäure abdestillirte Säure endlich hatten bei 20° ein specifisches Gewicht, welches nur 1,410 betrug. Dieser geringe Gehalt der letzten Theile kommt von einem zufälligen Phänomen her, auf welches ich bei der Destillation der schwachen Säure zurückkommen werde.

Es geht aus den Versuchen, welche ich so eben angegeben habe, hervor, dass die Salpetersäure mit 1 Aeq. Wasser sich nicht destilliren lässt, dass sie demnach keinen bestimmten Siedepunct hat, dass man sie aber nichtsdestoweniger in einer bestimmten Constitution erhalten kann, die der theoretischen sehr nahe liegt.

Die Säure mit 2 Aeq. Wasser ist eine unbeständige Verbindung, und die wirklich bestimmte Säure ist, wenn man von einer concentrirten Salpetersäure ausgeht, diejenige, welche 4 Aeq. Wasser enthält, obwohl der Versuch zeigt, dass man eine mehr wasserhaltige Säure erhält, wenn man mit beträchtlichen Mengen arbeitet.

Dieser allgemeine Gang der Destillation ist von Dalton sehr charakteristisch bezeichnet worden; er sagt nämlich kurz: dass eine concentrirte Säure durch Destillation immer schwächer, während eine verdünnte Säure concentrirter würde. Dieser letzte Punct ist schon wahr, aber ich glaube, dass hier die Genauigkeit nicht weniger wünschenswerth wäre als in dem vorhergehenden Falle.

Eine Salpetersäure, wie sie im Handel vorkam, von 1,327 bei + 15°, ziemlich rein, wurde der Destillation unterworfen; bei mehreren Versuchen, wo die Menge der Säure 600 Gr. nicht überstieg, blieb der Siedepunct, nachdem er einige Augenblicke bei 115°, 120° und 122° stehen geblieben war, während

langer Zeit beständig 125°. Nachdem bei dieser Temperatur 60 bis 80 Gr. Säure erhalten worden waren, hörte das Sieden meistentheils auf, das Thermometer stieg 3 oder 4°, es zeigte sich ein Aufstossen von Dampfblasen und sogleich fiel das Thermometer bis 126°, um sich hierauf nach und nach bis 129° und sogar bis 130° zu erheben.

Ich fing mit der Wassergehaltsbestimmung der Säure an, welche bei 125° in dem einen Versuche einen festen Siedepunct hatte; ich fand das specifische Gewicht dieser Säure gleich:

erster Versuch 1,281 bei + 15°
zweiter Versuch 1,286 bei + 21°.

Der Wassergehalt dieser letztern Säure wurde bestimmt:

im ersten Versuche zu 62,96 p. C.
im zweiten Versuche zu 63,37 - -,
berechnet zu 62,42 - -

für 10 Aeq. Wasser.

Ich glaubte so einige Zeit an das Bestehen einer Salpetersäure, welche 10 Aeq. Wasser enthalte. Diese Säure war dennoch nicht die wasserhaltigste gewesen, denn beim Mischen mit Wasser bewirkte sie eine Erhöhung der Temperatur.

Die vorbereitete Retorte, in welcher ich diese Destillationen anstellte, war jedoch gesprungen, und ich war genöthigt, eine andere vorzurichten. Diese neue Retorte war von ganz verschiedener Form; die erste hatte eine sehr breite Kuppel, die sich unbemerkbar in den Hals verlief, während die zweite eine sehr schmale Kuppel hatte, die zum Theil vom Tubulus erfüllt wurde, durch welchen das Thermometer ging, und die sich sehr schnell gegen den Hals hin verengte.

Ich bemerkte schon bei der ersten Destillation, dass die Siedepuncte nicht dieselben waren; das Thermometer stieg fast sogleich bis 127°, und die hierbei übergegangene Säure besass ein specifisches Gewicht von 1,303 bei 18° und gab 59 p. C. Wasser, während dieselbe Säure, bei derselben Temperatur in der ersten Retorte gesammelt, ein specifisches Gewicht hatte, welches zwischen 1,35 und 1,40 schwankte, und zwischen 40 und 50 p. C. Wasser enthielt; diess giebt einen Unterschied bis zu 19 p. C. Wasser.

Dieselbe Säure wurde in derselben Retorte destillirt und

überdiess Platindraht zugesetzt; das Sieden wurde noch verändert, es fing bei 122,5° anstatt bei 127° an und stieg nach und nach bis zu 125°; die hier übergegangene Säure hatte 1,216 specifisches Gewicht bei 18° und enthielt 70 p. C. Wasser, ein Unterschied von 11 p. C. gegen die ohne Platindraht destillirte.

Es erschien mir demnach als völlig erwiesen, dass die Form der Retorte und die Gegenwart von Platindraht nicht nur den Siedepunct, sondern auch die Natur des Productes ändern könnten. Ich wollte sehen, ob dieser Einfluss stark genug sein würde, um den allgemeinen Gang der Destillation zu ändern, welcher, wie ich weiter oben erwähnte, darin besteht, eine immer concentrirtere Säure zu liefern. Ich begann daher die Destillation mit einer schwachen Säure, ohne Platindraht, und erhielt bei 125 bis 128°, wo die Temperatur sehr schnell stieg, eine Säure von 1,20 specifischem Gewicht; hierauf brachte ich Platindraht hinein und der Kochpunct fiel bis auf 122,5°; aber die gesammelte Säure, anstatt dem gewöhnlichen Gange zu folgen und höhere specifische Gewichte zu erzeugen, wog nur 1,175. Man ersieht also hieraus, dass Platindraht, der das Kochen erleichtert, unter andern den Vortheil darbietet, viel schneller eine concentrirtere Säure zu geben.

Bei mehreren Versuchen, wo ich die Menge der Salpetersäure vermehrte, um das Product theilen zu können, welches bei demselben Thermometergrade überging, gelang es mir leicht, zu sehen, dass der erste und letzte Theil unter sich zwischen 8 und sogar 10 p. C. differiren konnten. Es war daher unmöglich, irgend einen Hydratzustand während des Siedens zu bestimmen, und ich war vielmehr nur bedacht, die Beschaffenheit des Hydrats, welchem sich alle verdünnte Säuren anschliessen, so wie die Einrichtung und die Art der Destillation zu ergründen.

Ist man von einer käuflichen Säure von 1,327 specifischem Gewicht ausgegangen, die auf eine oder die andere bereits angeführte Art gereinigt worden ist, so stellt nur das letzte Drittheil der Operation eine Säure mit constantem, sehr wenig variirendem Wassergehalte dar.

Aber die Destillation dieses letzten Drittheiles bietetb emerkenswerthe Phänomene dar; sei die Form der Retorte, welche

sie wolle, es kommt ein Moment, in welchem das Kochen völlig unmöglich ist. Ist dieser Punct der Destillation erreicht, so zeigt das Thermometer eine Temperatur von 127 bis 128°, während das Kochen regelmässig geht; aber plötzlich hört diess auf, das Thermometer steigt bis 130 und sogar 134°, die Säure verflüchtigt sich, geht mit grosser Schnelligkeit in die Vorlage über, und wenn die Retorte nicht geschüttelt und das Feuer nicht verstärkt wird, so geht die Destillation ohne erscheinende Blasen und ohne Stossen von Statten. Ich habe dieses so zehn Minuten anhalten sehen und die Vorlage füllte sich schnell, aber meistens entsteht nach einigen Minuten plötzlich ein Aufstossen von Dämpfen, die durch salpetrige Säure gelb gefärbt sind; das Thermometer fällt wieder um 8 bis 10° und das Sieden erhält sich einige Augenblicke, um bald wieder unregelmässig zu werden.

Dieses Phänomen ist sehr verschieden von den Stössen, welche man bei einer schlecht geleiteten Destillation von Schwefelsäure bemerkt; Magnus hat (*Poggendorff's Annalen 1836. No. 7*) ein ähnliches Phänomen beschrieben, welches er bei der Destillation von Flüssigkeiten, die sich nicht mischen und wovon die weniger flüchtige den obern Theil ausmacht, bemerkt hat; er fügt aber hinzu, dass während des Steigens des Thermometers die Destillation aufhöre, und er schreibt diese Erhöhung der Temperatur den Dämpfen zu, die nicht entweichen können. Hier sind die Umstände verschieden; die Flüssigkeit destillirt reichlich, das Phänomen verlängert sich, es scheint sogar, dass die Art der eben beschriebenen Destillation ihr normaler Gang sei, während das Sieden bei dieser Säure ein zufälliger Umstand sein würde. Man kann in der That das Sieden durch Zusatz von Platindraht in die Retorte herstellen. Jedoch bei einer der letzten Destillationen erzeugten diese Drähte, welche mir schon vielmal gedient hatten, keine Einwirkung; das Kochen konnte sich auf keine regelmässige Weise einstellen; ich nahm den Platindraht wieder heraus, liess ihn rothglühen und brächte ihn von Neuem hinein, ohne dass ich das Kochen dadurch erregen konnte; aber einige dünne Platinbleche, die ich noch nicht gebraucht hatte, brachten das gewöhnliche Sieden hervor.

Bei dieser Destillation des letzten Drittheiles wird die Temperatur durch die Platindrähte nicht merklich erniedrigt, sie hält sich zwischen 128 und 130°. Die concentrirte Salpetersäure bietet in der letzten Zeit ihrer Destillation dieselbe Anomalie wie die verdünnte dar, sie erzeugt einige salpetrigsaure Dämpfe, wenn das Sieden einen zu hohen Grad erreicht hat, und ich habe mir so das geringere specifische Gewicht der letzten 60 Gr. erklärt, welche von der Destillation von 1 Kilgr. concentrirter Salpetersäure herkamen. Das letztere Product hatte ein specifisches Gewicht von 1,410, während das der Säure mit 4 Aeq. Wasser 1,419 ist. Die Säure, welche durch die Destillation einer verdünnten Säure erhalten wird, übersteigt niemals das specifische Gewicht von 1,405 bei + 20°, und man muss noch, um dieses specifische Gewicht zu erreichen, die Destillation mit grosser Vorsicht über Platindraht leiten. Eine zu lebhafte Anwendung von Wärme erzeugte einige Spuren salpetrige Säure, deren Bildung nothwendig die Säure schwächte. So fand ich meistens ein specifisches Gewicht von 1,400, 1,402, 1,403, 1,404 bei + 20°. Das specifische Gewicht der in der Retorte zurückgeblicbenen Säure schwebt stets zwischen 1,405 und 1,407.

Ich habe sehr vielmal unter den verschiedensten Umständen die specifischen Gewichte genommen, weil die Resultate des Wassergehaltes von denen abweichen, die Mitscherlich und Dalton angenommen haben, die übrigens nicht mit einander übereinstimmen, und weil dieser Wassergehalt in der That einige Sonderheiten besitzt.

Ich habe diese Wasserbestimmung zweier Säuren, die ein etwas verschiedenes specifisches Gewicht hatten, wiederholt.

Erste Säure. Specifisches Gewicht bei + 20°:

erster Versuch 42,95
zweiter Versuch 42,90.

Zweite Säure. Specifisches Gewicht 1,405 bei + 20°:

erster Versuch 42,76
zweiter Versuch 42,70.

Eine Säure mit $4\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser giebt berechnet 42,77.

Nun enthält aber eine Säure mit 4 Aeq. Wasser 39,92 p. C.

Wasser; eine Säure mit 5 Aeq. würde enthalten 45,37 p. C. Wasser.

Um die Constitution dieser Säure der einen oder der andern dieser Formeln zu nähern, musste man einen Fehler von 2,5 p. C. in den Versuchen voraussetzen, wo die Genauigkeit so ist, dass zwei gut geführte Operationen unter sich niemals um mehr als 2 oder 3 Tausendtheile differiren.

Man kann bestimmt sagen, dass bei der Destillation der concentrirten und verdünnten Salpetersäure diese einen Wassergehalt erreicht, wo sie $4\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser enthält, während die erste sich bestrebt, bei einer Säure mit 4 Aeq. Wasser stehen zu bleiben, welche stets durch fast unvermeidliche Nebenumstände bei der Operation auch mit einer Säure von $NO_5, 4HO, \frac{HO}{2}$ endigt. Die letztere wird daher das praktische und für beide Operationen nothwendige Ziel sein.

Man kann also durch die Verfahrungsarten, die ich so eben beschrieben habe, vier Hydrate der Salpetersäure erhalten:

$$NO_5, HO,$$
$$NO_5, 2HO,$$
$$NO_5, 4HO,$$
$$NO_5, 4HO, \frac{HO}{2}.$$

Die Versuche über das specifische Gewicht und den Wassergehalt der Salpetersäure erlaubten mir, die Genauigkeit der Tabelle von Dr. Ure in allen Puncten, wo ich mit ihr zusammentraf, zu bestätigen, obwohl ich ohne Zweifel auf verschiedene Arten operirt habe.

Constitution einiger salpetersaurer Salze.

Die Hydrate der Salpetersäure liessen mich wünschen, bei einigen Puncten die Genauigkeit der allgemeinen Formel, welche Graham für die salpetersauren Salze gegeben hat, zu bestätigen (*Philos. transact. 1837*). Graham untersucht in dieser Abhandlung die salpetersauren Salze des Kupfers, Wismuths, Zinks und der Magnesia. Er findet darin 6 Aeq. Wasser, und nachdem er einen sehr merkwürdigen Wechsel des Wassergehaltes für das salpetersaure Kupferoxyd und für das salpetersaure

Wismuthoxyd aufgestellt hat, schliesst er, dass Doppelsalze und saure salpetersaure Salze nicht bestehen, und dass ausser der Magnesia alle anderen Oxyde wasserfreie salpetersaure Salze geben.

Der Analyse, welche Graham mit dem salpetersauren Zinkoxyd angestellt hat, widerspricht eine von Schindler, welcher 7 Aeq. Wasser annimmt; da Graham von dieser zahlreichen Reihe nur die angeführten Salze analysirt hat, so glaubte ich, dass es nicht gleichgültig sein würde, die Untersuchung über diese Wassergehalte fortzusetzen und die Analyse des salpetersauren Zinkoxyds so wie die der salpetersauren Magnesia zu wiederholen.

Ich beeile mich anzuzeigen, dass ich im salpetersauren Zinkoxyd und in der salpetersauren Magnesia 6 Aeq. Wasser gefunden habe; ich fand ebenfalls 6 Aeq. im salpetersauren Mangan- und Kobaltoxyd, so wie auch im salpetersauren Nickeloxyd, für welches die classischen Werke schon diese Formel angeben.

Die Darstellung einiger salpetersaurer Salze ist nicht ohne Schwierigkeit, und ich halte es nicht für unnütz, hier einige Details so wie die erhaltenen Zahlenwerthe hinzuzufügen.

Die salpetersaure Magnesia ist von allen am leichtesten darzustellen. Der durch kohlensaures Kali in einer schwefelsauren Magnesialösung entstandene Niederschlag wurde vollkommen ausgewaschen und hierauf mit reiner Salpetersäure behandelt. Das gebildete salpetersaure Salz wurde einige Augenblicke mit überschüssigem kohlensaurem Kali gekocht; es krystallisirte, über Schwefelsäure in den luftleeren Raum gestellt, in sehr flachen rhombischen Prismen.

Die Analyse wurde durch Glühen des salpetersauren Salzes im Platintiegel ausgeführt.

Erster Versuch	16,19	p. C. Magnesia,
zweiter Versuch	16,22	- - —
berechnet	16,05.	

Das salpetersaure Zinkoxyd wurde aus Zinkoxyd erhalten, das durch Verbrennung des Metalles dargestellt war. Das salpetersaure Salz wurde mit einem grossen Ueberschusse von

Zinkoxyd im Kochen erhalten. Die Krystallform ist dieselbe wie die der salpetersauren Magnesia.

Die Berechnung gründet sich ebenfalls auf die Bestimmung des Oxyds.

Erster Versuch	27,13	p. C. Zinkoxyd,
zweiter Versuch	27,06	- - —
berechnet	27,12.	

Das salpetersaure Manganoxyd, wie das Magnesiasalz dargestellt, krystallisirt nur mit ausserordentlicher Schwierigkeit; wenn man es über Schwefelsäure im luftleeren Raume lässt, so krystallisirt es in undeutlichen, sehr breiten Blättern, welche oft schon einen grossen Theil ihres Wassers verloren haben, während ein Theil noch flüssig ist. Man muss, sowie die ersten Krystalle erscheinen, die Lösung aus dem luftleeren Raume nehmen und sie unter eine Glocke über kaustischen Kalk bringen; man erhält dann sehr schöne Krystalle, welche aus sehr flachen rhombischen Prismen bestehen.

Die Zusammensetzung wurde aus dem rothen Oxyde berechnet:

$$2MnO + MnO_2.$$

Erster Versuch	26,61
zweiter Versuch	26,79,
berechnet	26,65.

Das salpetersaure Nickeloxyd wurde wie die salpetersaure Magnesia erhalten. Seine Krystalle sind so abgeplattet, dass sie breiten Blättern gleichen; es krystallisirt mit grosser Leichtigkeit.

Es wurde nach dem Oxyde berechnet.

Der Versuch gab	25,45,
berechnet	25,78.

Das salpetersaure Kobaltoxyd, wie die vorhergehenden dargestellt, gab

beim Versuche	25,82,
berechnet	25,75.

Alle diese salpetersauren Salze liessen sich leicht in Fliesspapier tröcknen, zwischen dessen Blättern die Krystalle gepulvert wurden, bis das Papier ganz trocken blieb.

Es gelang mir nie, das salpetersaure Eisenoxydul durch verdünnte Säure aus dem Schwefeleisen darzustellen; ich erhielt wohl eine grünliche Flüssigkeit, aber sie zersetzte sich im luftleeren Raume, indem sie die Glocke mit salpetrigsauren Dämpfen füllte, und hierauf war sie in eine braune Gallerte umgewandelt.

Der salpetersaure Kalk ist noch nie der Gegenstand einer Untersuchung gewesen.

Sein Wassergehalt bietet gewisse Eigenthümlichkeiten dar. Wenn man seine Lösung über Schwefelsäure in den luftleeren Raum bringt, so bleibt sie oft mehrere Tage, ohne zu krystallisiren, selbst dann, wenn sie so dick wie Sirup ist; hierauf bildet sie bald übereinanderliegende rhombische Blätter und einige Male nach ihrer Längenaxe abgestumpft, bald sehr kurze Krystalle, deren Form ich nicht deutlich unterscheiden konnte.

Diese Krystalle bilden sich nur im luftleeren Raume über Schwefelsäure. Wenn man sie aus ihrer Lösung nimmt und der Luft aussetzt, so ziehen sie sofort Wasser an, sogar auf Kosten des Hydratwassers, das sie enthalten; zugleich erhebt sich ihre Temperatur. Ich sah ein sehr grosses Thermometer, welches in sie getaucht wurde, von + 20° bis 39° steigen; diese Krystalle ziehen, wie sich denken lässt, noch mit viel Leichtigkeit Wasser an, wenn man versucht, sie zu waschen.

Man wird die ganze Schwierigkeit ihrer Analyse begreifen.

Indem ich die Krystalle herausnahm und sie schnell zwischen Fliesspapier ausdrückte, gelangte ich bei der Analyse dreier verschiedener Producte zu einem Resultate von sehr nahe $3\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser, was ein salpetersaures Salz giebt, entsprechend der Säure mit $4\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser.

$$NO_5, 4HO, \frac{HO}{2}$$

$$NO_5, CaO, 3HO, \frac{HO}{2}.$$

Ich bestimmte die Menge des Wassers durch Umwandlung des salpetersauren Kalkes in schwefelsauren.

Erstes Product	erster Versuch	26,99 p.C.	Wasser,
	zweiter Versuch	27,09 - -	—
zweites Product, Analyse		26,83 - -	—
drittes Product, Analyse		26,69 - -	—
die Berechnung giebt		27,59 - -	—.

Ich muss hinzufügen, dass bei der Analyse des letzten Productes die Wärme, welche sich beim Zusammendrücken der Krystalle entwickelte, der Hand fühlbar war, was einen ziemlich bemerklichen Verlust anzeigte und zur Erklärung dienen wird, wieviel der Versuch beständig weniger Wasser lieferte als die Berechnung.

$NO_5, CaO, 3HO$ würde nach der Berechnung 24,54 p. C. Wasser enthalten.

Die Krystalle, welche sich in einer Lösung bilden, die man über Kalk unter einer Glocke, die nicht luftleer gemacht worden ist, abdampfen lässt, haben eine andere Constitution, sie krystallisiren in hexagonalen Prismen.

Diese Krystalle gaben bei der Analyse:

erster Versuch 31,07
zweiter Versuch 30,86.

Dasselbe Salz, in einer Säure mit 4½ Aeq. Wasser krystallisirt, gab:

erster Versuch	30,54
zweiter Versuch	29,77,
$NO_5, CaO, 4HO$ giebt	30,34.

Der salpetersaure Kalk verliert im luftleeren Raume sein ganzes Wasser und gleichwohl ist er fähig, ein basisches salpetersaures Salz zu geben, welches man sehr leicht erhält, wenn man gelöschten Kalk in einer concentrirten Auflösung von neutralem salptersaurem Kalk kocht; man befreit es hierauf von dem letztern durch Waschen mit Alkohol von 40°, welcher nur den neutralen salpetersauren Kalk löst und nicht das basische salpetersaure Salz zersetzt. Dieses letztere wird im Gegentheile durch Wasser in Kalk und in neutrales salpetersaures Salz umgewandelt.

Die Zusammensetzung dieses basisch-salpetersauren Salzes variirt sehr beträchtlich mit der Concentration des neutralen salpetersauren Salzes, und mehrere Analysen, die mit Producten

angestellt wurden, die von verschiedenen Operationen herkamen, stimmen zu wenig mit einander, als dass ich dadurch Formeln aufstellen könnte.

Es ist zu bemerken, dass der salpetersaure Kalk sich von der Magnesiareihe sowohl durch sein salpetersaures wie durch sein schwefelsaures Salz trennt. Diese einzige Thatsache würde hinreichen, um zu beweisen, dass diese salpetersauren Salze nicht jene Einfachheit im Wassergehalte haben, als Graham in ihnen voraussetzte. Péligot hat kürzlich die Analyse eines salpetersauren Bleioxyds bestimmt zu $NO_5, 2PbO, HO$; man hat auch andere basische salpetersaure Bleioxyde beschrieben; das salpetersaure Cadmiumoxyd wurde beschrieben mit 4 Aeq., und ein gewisses salpetersaures Strontiansalz sollte 5 Aeq. enthalten.

Die Salpetersäure scheint wenig geeignet, regelmässige Reihen wie die Phosphorsäure zu bilden, wie Graham zu glauben geneigt war, aber es könnte sehr möglich sein, dass die salpetersauren Salze geneigt wären, sich gewissen Oxyden zu nähern, wie man schon aus der Magnesiareihe sehen kann, und in dieser Beziehung ist das Studium der salpetersauren Salze noch fähig, zu merkwürdigen Entwickelungen zu führen.

Chlorsaures Kali und Salpetersäure.

Die erste Einwirkung der reinen Salpetersäure auf das chlorsaure Kali besteht darin, es ohne irgend eine Spur von sichtbarer Zersetzung aufzulösen. Wenn die Lösung erkaltet ist, so krystallisirt das chlorsaure Kali, ohne beträchtliche Mengen von salpetersaurem Salze zu enthalten, sei es, dass das letztere in der Säure gelöst blieb, oder dass sich in der That nur eine einfache Lösung gebildet hatte.

Wenn die Salpetersäure verdünnt ist, so kann man die Lösung einige Augenblicke kochen lassen, ohne dass eine Zersetzung wahrnehmbar ist; aber in dem Maasse, als sich die Säure concentrirt, oder wenn man gleich anfangs eine concentrirte Säure nahm, zersetzt sich das chlorsaure Kali, es entwickelt sich Chlor und reines Sauerstoffgas ohne Beimengung eines andern Gases, und als Rückstand erhält man salpetersaures und überchlorsaures Kali. Man darf nicht weniger als 1 Kilogr. Salpetersäure von 1,327 specifischem Gewicht destilliren,

um so 30 Gr. chlorsaures Kali zu zersetzen; merkwürdig ist, dass, wenn man zugleich mit dem chlorsauren Kali Platinschwamm zusetzt, die Zersetzung viel schneller vor sich geht, und hat man 1 Kilogr. Säure und 0,80 Gr. chlorsaures Kali genommen, so erhält man, nachdem 400 Gr. Säure abdestillirt sind, eine sehr reine concentrirte Säure. Dieses Verfahren hat den Vorzug, die Salpetersäure von aller Chlorwasserstoffsäure, die sie seit der ersten Destillation enthält, zu befreien, und da die erste abdestillirte Säure nichts als Chlor anstatt Chlorwasserstoffsäure enthält, so genügt es, sie einige Augenblicke zu sieden, um sie sehr rein zu erhalten. Dieses Verfahrens bediente ich mich zur Reinigung der von mir angewandten Salpetersäure, die mit viel Salzsäure vermischt war.

Der Platinschwamm scheint hier keinen andern Einfluss auszuüben, als die wässerigsten Theile sehr schnell abzudestilliren, und man gelangt so schneller zu einer concentrirten Säure, die viel kräftiger auf das chlorsaure Kali einwirkt, in dem Maasse, als sie stärker wird. Obgleich er mit sich entwickelndem Chlor in Berührung kommt, so erleidet er doch keine Einwirkung, denn ich fand nicht 1 Milligr. Differenz bei einem Gewicht von 1,474 Gr. lange geglühten Platinschwamms, über den ich eine beträchtliche Menge Salpetersäure in Gegenwart von chlorsaurem Kali destillirte.

Wenn die Salpetersäure salpetrige Säure enthält, so wirkt sie sogleich auf das chlorsaure Kali ein; die Flüssigkeit wird gelb, wenn die salpetrige Säure in geringer Menge vorhanden ist; sie röthet sich, wenn die Säure roth ist. Es erzeugt sich ein Gemisch von Chlor und Chlorwasserstoffsäure; man würde sich überdiess den heftigsten Detonationen aussetzen, wenn man in einem verschlossenen Gefässe und über chlorsaurem Kali mit einer Salpetersäure von höherem specifischem Gewichte als 1,484 destillirte.

Ist die Salpetersäure rauchend und sehr salpetrigsäurehaltig, so geht die Einwirkung nur langsam vor sich, und wenn man 80 bis 100 Gr. Säure angewandt hat, so kann sie durch successives Zusetzen von chlorsaurem Kali 8 bis 10 Tage ohne Unterbrechung dauern; es bildet sich ein sehr reichlicher krystallinischer Niederschlag von überchlorsaurem Kali; das salpetersaure Kali bleibt aufgelöst.

Das Bestreben des chlorsauren Kali's, sich in überchlorsaures Kali umzuwandeln, zeigt sich beständig und unter den verschiedensten Umständen.

Die Löslichkeit des chlorsauren Kali's in Salpetersäure bewog mich, einige Versuche über die Einwirkungen dieser Lösung als Oxydationsmittel anzustellen; man sieht voraus, dass sie sehr kräftig sein müssen.

Der Zusatz einiger Grammen von chlorsaurem Kali befördert auf eine merkwürdige Weise die Lösung von organischen Substanzen und verhindert zum Theil das Schäumen, das die Anwendung von Salpetersäure erschwert; es regelt und erleichtert den Gang der Operation. Der Schwefel, der vom Königswasser nur äusserst langsam angegriffen wird, wird davon in einigen Minuten zu Schwefelsäure umgewandelt. Die Analyse wird ohne Zweifel Nutzen davon ziehen, so wie auch die organische Analyse zur Bestimmung des Schwefels, welche bei gewissen Substanzen so schwierig ist.

Das Selen endlich oxydirt sich mit einer dem Schwefel gleichen Heftigkeit und giebt schöne Nadeln von seleniger Säure, wie ich sie durch andere Verfahren nicht habe erhalten können.

Ich begnüge mich damit, dieses Oxydationsmittel anzuführen.

Einwirkung der Salpetersäure auf mehrere Metalle.

Im Verlaufe dieser Untersuchungen hatte ich Gelegenheit, zu beobachten, dass schwache, völlig reine Salpetersäure das Kupfer so wie mehrere andere Metalle, als Quecksilber und Wismuth, nicht angreife. Diese Thatsache war neu; man wusste wohl, dass Salpetersäure bei einem hohen Grade von Concentration einige Metalle, z. B. Eisen und Zinn, nicht angreife, aber dieselbe Säure im verdünnten Zustande wurde als eins der kräftigsten Oxydationsmittel betrachtet. Dem ist jedoch nicht so; die allgemeinste Regel, die man aufstellen könnte, ist die, dass reine Salpetersäure kein Metall, die Alkalimetalle ausgenommen, angreife.

Dieser Satz verlangt Belege; ich werde mit der Aufstellung von Thatsachen beginnen, die ich beim Kupfer zu beobachten Gelegenheit hatte.

Ich bediente mich bei diesen Versuchen des geschmolzenen und im flüssigen Zustande in Wasser gegossenen, oder mit

einem Worte, des granulirten Kupfers; ich habe die anderen Metalle eben so angewandt, sobald es ihr Schmelzpunct erlaubte.

Salpetersäure von 1,070 specifischem Gewicht greift Kupfer bei einer Temperatur von + 20° nicht an; lässt man aber einen Strom von Stickstoffoxydgas auf das mit dieser Säure bedeckte Kupfer streichen, oder noch besser, wenn man einige Tropfen einer concentrirten Auflösung von salpetrigsaurem Kali dazu giesst, so beginnt die Einwirkung auf das Kupfer, und sobald diese angefangen hat, so dauert sie mehrere Stunden, unter der Bedingung, dass Säure und Metall in hinreichender Menge vorhanden sind; wenn die Einwirkung aufgehört hat, so kann man sie durch Zusatz von neuem salpetrigsaurem Kali wieder erzeugen. Ich versuchte, ob ein Gasstrom, der durch die Säure ging, dieselbe Wirkung hervorbringen würde, aber ich wandte vergebens einen Strom von Kohlensäure, Wasserstoff- und Stickoxydulgas an; ich zersetzte mitten in der Säure kohlensauren Kalk, Chlorcalcium, Schwefelkalium; Kohlensäure, Chlor und Schwefelwasserstoff entwickelten sich, ohne die Reaction hervorzurufen.

Wenn diese Oxydation einzig vom Stickoxydgas herrührte, so würde man durch plötzliche Wegnahme dieses Gases die Reaction sofort aufheben können; diess ist in der That ein Phänomen, welches durch Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxydul hervorgebracht wird, die lebhafte Entwickelung wird plötzlich unterbrochen.

Da ich bemerkt hatte, dass eine Erhöhung der Temperatur die Oxydation des Kupfers sogar durch reine Säure von 1,070 specifischem Gewicht erzeugte, so glaubte ich, dass die durch die Zersetzung des salpetrigsauren Kali's erzeugte Wärme die Ursache der Einwirkung sein könnte. Ich bereitete eine Kältemischung von Eis und Seesalz, in welche ich das Metall und die Säure, nachdem die Oxydation lebhaft begonnen hatte, brachte. Die Entwickelung des Gases hörte auf, sobald die Säure anfing zu gefrieren, aber nachdem die Glasröhre, in welcher der Versuch angestellt wurde, aus der Kältemischung herausgenommen worden war und die Temperatur der Luft, die + 20° war, nach und nach wieder angenommen hatte, begann bald

die Oxydation von Neuem und ich konnte auf die Art mit demselben Metall und derselben Säure diesen sonderbaren Gang des Phänomens durch successives Gefrieren mehrmals unterbrechen und wieder herstellen.

Diese Unterbrechung der Gasentwickelung durch das Gefrieren hat nichts Befremdendes für sich; sie war in der That nur geeignet, die Einwirkung des Stickstoffoxydgases von dem Einflusse der Wärme zu trennen. Ich war nichtsdestoweniger erstaunt über die Zersetzung der reinen und verdünnten Salpetersäure durch Kupfer bei einer Temperatur, die nicht hoch genug war, um sie zu zersetzen, noch lange genug dauerte, um sie zu concentriren; ich untersuchte, was für einen Einfluss die Temperatur auf die Oxydation des Kupfers haben könnte.

Ich bestimmte zuerst den wohlbekannten Fall, in welchem das Kupfer durch eine rauchende Salpetersäure nicht angegriffen wird; diese Säure muss bei einer Temperatur von 20° ihrem höchsten specifischen Gewichte, das ich zu höher als 1,552 bestimmt habe, sehr nahe sein. Diess ist, wie man weiss, ein Gemenge von Untersalpetersäure und von Säure mit 1 Aeq. Wasser; die gereinigte Salpetersäure mit 1 Aeq. Wasser greift es mit einer ausserordentlichen Heftigkeit an; dasselbe ist der Fall mit den Säuren mit 4, $4\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser und mit allen Säuren, die zwischen diesen concentrirten Säuren stehen, so wie mit der verdünnten Säure, die es nur unter Mitwirkung des Stickoxydgases angreift.

Wenn man aber alle diese Säuren von einem geringern specifischen Gewichte, von der mit 1 Aeq. Wasser bis zu der von einem specifischen Gewichte von 1,070 nimmt und sie in Röhren mitten in eine Kältemischung von Eis und Seesalz bringt, so findet man, dass sich das Kupfer in allen diesen Säuren, jedoch mit einigen Modificationen, erhält.

In den Säuren mit 1 Aeq. Wasser bedeckt sich das Kupfer sogleich mit einer bläulichen Schicht, und die Flüssigkeit nimmt eine schwachgrüne Färbung an; die Einwirkung geht aber nicht weiter und entwickelt sich auch überdiess nicht weiter, wenn man die Säure aus der Kältemischung herausnimmt und die Temperatur der umgebenden Luft annehmen lässt. Ich habe sie so mehrere Tage bei einer Temperatur von 20° aufbewahrt.

Die blaue Schicht, die sich auf der Oberfläche des Kupfers bildet, ist leicht löslich in Wasser. Die Säuren $\overline{N}O_5, 4\overline{H}O$ und $\overline{N}O_5, 4\frac{1}{2}\overline{H}O$ lassen dem Kupfer seinen metallischen Glanz. Wenn man diese Säuren hierauf davon wegnimmt und die Temperatur der Atmosphäre annehmen lässt, so bedeckt sich das Kupfer mit einer blauen Schicht und kann sich dann mehrere Tage erhalten, wenn man nicht die Flasche, worin sie enthalten sind, schüttelt.

Wenn man aber anstatt vollkommen reiner Salpetersäure mit 4 Aeq. Wasser dieselbe Säure, mit Stickstoffoxyd vermischt, anwendet, so wird die Einwirkung in einer Kältemischung nicht eintreten, aber sobald als die Röhre aus diesem Gemisch herausgenommen wird und diese eine höhere Temperatur angenommen hat, so geht sie mit ausserordentlicher Kraft vor sich.

Die verdünnteren Säuren schützen das Kupfer, ohne seinen Glanz anzugreifen, aber sobald als man sie aus der Kältemischung nimmt, beginnt die Einwirkung, seien sie rein oder unrein. Diese Einwirkung beginnt stets mehr oder weniger schnell, je nach dem Grade der Concentration. So beginnt eine Säure von 1,217 specifischem Gewicht bei — 10°, eine Säure von 1,108 bei — 2° einzuwirken.

Die erzeugten Gase der Oxydation sind nach dem Grade der Concentration und der Temperatur, bei welcher sie vor sich geht, sehr verschieden. Schon v. Humboldt hat in seiner Abhandlung *über die Analyse der Luft durch Stickoxydgas* bemerkt, dass verdünnte Salpetersäure mit Kupfer das reinste Stickstoffoxydgas giebt. Ich habe durch mehrere Versuche bewiesen, dass das durch Anwendung von schwacher Säure erhaltene Gas vollständig von schwefelsaurem Eisenoxydul absorbirt wurde; die concentrirtere Säure, deren Temperatur sich im Augenblicke der Einwirkung beträchtlich erhöht, giebt ein mit Stickstoff gemischtes Gas, und die Säure, deren Einwirkung bei — 10° beginnt, liefert sehr wenig Stickstoffoxydgas, aber viel Stickoxydulgas, welches einen glimmenden Span sehr leicht wieder entzündet.

Man kann aus den eben angeführten Thatsachen schliessen, dass die Oxydation des Kupfers durch Salpetersäure abhängig ist:

1) von der Concentration der Säure;

2) von deren Temperatur;

3) von der Gegenwart des Stickstoffoxydgases;

4) von der Löslichkeit der Producte, welche entstehen können, in der Säure selbst, die sie erzeugt.

Diese Sätze lassen sich auf alle Metalle anwenden, aber sie bieten je nach dem Metalle Modificationen dar, deren hauptsächlichste zu kennen sehr wichtig ist.

So wird das Silber durch Säuren von einer Concentration unter $NO_5, 4HO \frac{HO}{2}$ nicht angegriffen, wenn man nicht die Temperatur erhöht und eine Lösung von salpetrigsaurem Kali zusetzt. In reinen und sehr concentrirten Säuren bedeckt es sich mit einer bald graulichen, bald weissen Decke, welche die Einwirkung aufhebt.

Dasselbe gilt für das Quecksilber, welches von reinen und verdünnten Säuren nicht angegriffen wird, ausser wenn Wärme oder Stickoxydgas dabei einwirken. Die concentrirten Säuren, wenn man sie in einer Kältemischung darauf einwirken lässt, bedecken es mit einer unlöslichen Schicht, aber die Flüssigkeit seiner Theile unterhält ohne Aufhören diese Einwirkung, ohne die Heftigkeit zu erlangen, mit der sie bei + 20° geschieht. Die Oxydation war dessenungeachtet vollständig.

Das Wismuth und das Zinn zeigen ein sonderbares Verhalten; das Wismuth behält seinen metallischen Glanz bei + 20° in den Säuren mit 1 oder 2 Aeq. Wasser; eine weniger concentrirte Säure greift es mit einer ausserordentlichen Heftigkeit an, wobei die Säure schwächer wird; noch mehr nimmt sie davon auf bei einem specifischen Gewicht von 1,108. Um die Einwirkung einzuleiten, muss Wärme oder Stickstoffoxydgas dazwischen kommen; sie erleidet durch Anwendung von schwefelsaurem Eisenoxydul und von Kälte dieselben Modificationen wie das Kupfer.

Das Zinn behält ebenfalls sein metallisches Ansehen in den Säuren mit 1 oder 2 Aeq. Wasser; die Einwirkung der weniger concentrirten Säuren ist heftig und man muss eine reine, äusserst verdünnte Säure haben, damit die Einwirkung nicht beginne.

Das Zink zeigt beide angegebene Arten des Verhaltens; die Salpetersäure mit 1 oder 2 Aeq. Wasser greift es in einer Kältemischung, deren Temperatur genau — 18°, wenn nicht niedriger, sein muss, nicht an. Das Metall bedeckt sich mit einer weissen, schwach gelblichen Schicht, welche es vor weiterer Einwirkung schützt, so lange es in der Kältemischung steht, die jedoch ohne Zweifel löslich wird bei Erhöhung der Temperatur, denn wenn die Röhre aus der Kältemischung herausgenommen wird, beginnt die Einwirkung mit Heftigkeit.

In der Säure mit 4 Aeq. und $4\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser, selbst in etwas mehr wasserhaltigen Säuren, wird das Zink mit einer ausserordentlichen Lebhaftigkeit bei einer Temperatur über 0° angegriffen, behält aber im Gegentheile in einer Kältemischung seinen metallischen Glanz in denselben Säuren; sobald es aber aus der Kältemischung herausgenommen wird, beginnt die Einwirkung mit ihrer ganzen Energie.

Sehr reine verdünnte Säuren endlich greifen das Zink an, wenn es auch in eine Kältemischung gesetzt wird.

Man sieht, dass diese Einwirkung alle Erscheinungen vereinigt, welche die anderen Metalle bis jetzt zeigten; nur die Aufeinanderfolge ist verschieden. Ich spreche nicht von der letzten Einwirkung, die in allen Werken schon beschrieben ist.

Nur nachdem ich alle die eben beschriebenen Reactionen sorgfältig untersucht hatte, nahm ich die auf das Eisen vor; ich fand sie mit so vielen eigenen Umständen beschrieben, dass ich sie mehrmals wiederholte, ohne an alle die Einfachheit zu glauben, welche sie darbieten; ich fasste nicht eher Zutrauen dazu, als bis ich sehr genaue Kenntniss von der angewandten Säure hatte. Es ist nicht nöthig hinzuzufügen, dass ich mich genau im Kreise meiner gewöhnlichen Untersuchungen hielt, indem ich alle Contactwirkungen und alle offenbar elektrischen Phänomene bei Seite liess. Das Eisen wandte ich in kleinen, gut polirten Kügelchen an. Diese kleinen Kugeln bedeckten sich in der Säure mit 1 und 2 Aeq. Wasser mit einer bald schwarzen, bald blauen, bald gelblich-blauen Schicht; sie hatten, mit einem Worte, das Ansehen des geglühten Metalles. Bei der gewöhnlichen Temperatur, wie in einer Kältemischung, wurde das so bedeckte Eisen durch keine, weder schwache noch concentrirte Säure

angegriffen, wenn nicht die Temperatur erhöht wurde. Diese Schicht bietet genau alle Eigenschaften des Eisenoxyduls, welches ich in der That durch alle Salpetersäuren unangreifbar fand, dar, mag man es durch Verbrennen des Eisens in Sauerstoff, oder durch einen starken volta'schen Strom, oder blos durch Glühen der kleinen Kugeln, die ich anwandte, erhalten haben.

Es besass im ersten Falle Aehnlichkeit mit dem Zink, welches in der concentrirten Säure nur durch eine gelbliche Schicht geschützt ist, die ich schon beschrieben habe, die aber in der Salpetersäure löslich ist, wenn sich die Temperatur ein wenig erhöht.

Die Salpetersäure mit $4\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser und sogar eine schwächere Säure erhalten dem Eisen seinen Metallglanz bei der gewöhnlichen Temperatur, so wie in einer Kältemischung; aber die Einwirkung beginnt heftig, sobald man die Säure erwärmt.

Der zweite Fall hatte ebenfalls vollkommene Aehnlichkeit mit der Einwirkung derselben Säure auf Zink.

Endlich nahm ich eine sehr verdünnte Säure, oder ich setzte auch zu der Säure mit 4 Aeq. Wasser, in welcher das Eisen seinen metallischen Glanz behalten hatte, noch Wasser zu, und sofort sah ich die Einwirkung, aber ohne Heftigkeit, beginnen, indem sich das grüne salpetersaure Eisenoxyd erzeugte, welches Thénard beschrieben hat.

Man sieht, dass die Analogie sich in allen Fällen zwischen dem Zink und dem Eisen fortsetzt, mit einem geringen Unterschiede in der Temperatur, die beständig die Oxydation des Zinks erleichtert.

Das Antimon und das Arsenik unterscheiden sich von allen Metallen, wie ich zeigen werde.

Das Arsenik wird bei der gewöhnlichen Temperatur von + 20° weder durch eine reine, noch salpetrigsäurehaltige Säure angegriffen, welche Concentration sie auch haben mag.

Das Antimon wird nur mit einer ausserordentlichen Langsamkeit von den Säuren mit 1 oder 2 Aeq. angegriffen, jedoch gelinde, ohne Gasentwickelung. Die schwächeren Säuren, seien sie salpetrigsäurehaltig oder nicht, sind ohne bemerkbare Einwirkung.

Ein Gemenge von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure greifen diese zwei Metalle nicht an, so lange die zwei Säuren nicht auf einander einwirken, was entweder ihre Concentration oder die Anwendung von Wärme erfordert. Wendet man diese zwei Säuren in einem ausserordentlich verdünnten Zustande an und bringt dann entweder Antimon oder Arsenik hinein, oder fügt man einige Tropfen einer Lösung von salpetrigsaurem Kali hinzu, so verbreitet sich die Einwirkung wie beim Kupfer und Wismuth.

Das Gemenge der Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, sobald sie nicht genug concentrirt oder hinlänglich erhitzt sind, um Königswasser zu liefern, bleibt ohne Einwirkung. Es ist nicht nöthig, einen Chlorgasstrom durchzuleiten; man muss ein salpetrigsaures Salz hinzufügen oder auch Königswasser bilden, das heisst, das Vorhandensein von salpetriger Säure herbeiführen. Die Chlorwasserstoffsäure ist zugleich ein Auflösungs- und Zersetzungsmittel, um zur Erzeugung von salpetriger Säure zu gelangen.

Mit dem Platin ist es wie mit dem Arsenik und dem Antimon, aber es bedarf zur Einwirkung einer höhern Temperatur. Das Platin wird indess sogar bei der Temperatur der Atmosphäre (+ 20°) in einem Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, die zu schwach ist, um Königswasser zu bilden, unter Einfluss von salpetrigsaurem Kali hinreichend angegriffen, um eine Flüssigkeit, die Platin enthält, und eine Menge Krystalle von Kaliumplatinchlorid zu liefern, die sich an das Glas anlegen; aber diese Reaction verlangt zwei bis drei Tage und mehrmals einen allmähligen Zusatz von salpetrigsaurem Kali.

Ich füge noch zwei Thatsachen hinzu, die, wie mir scheint, dazu dienen, diese Theorie des Königswassers zu erläutern.

1) Platinschwamm, mit Doppelt-Chlorwasserstoff vierundzwanzig Stunden in Berührung gebracht, was beständig Chlor und Chlorwasserstoffsäure liefert, verlor nicht 0,001 Gr.

2) Platinschwamm, beim Vorhandensein von Chlor im Entwickelungsmomente und von Salpetersäure bei + 125° (Bedingungen, welche die Einwirkung der Salpetersäure auf chlorsaures Kali bewerkstelligen), löst sich unter diesen Bedingungen nicht auf, wird nicht angegriffen und verliert nicht 0,001 Gr. an seinem Gewicht.

Hieraus ergiebt sich, dass:

Salpetersäure, mit Chlorwasserstoffsäure vereinigt,
Salpetersäure, mit Chlor vereinigt,
Chlorwasserstoffsäure, mit Chlor vereinigt,

das Platin nicht angreifen. Kommt aber Stickoxydgas unter Gegenwart eines Lösungsmittels bei hinreichender Temperatur dazu, so wird das Platin angegriffen.

Es gelten also für die Auflösung des Platins, des Arseniks und anderer Metalle dieselben Grundsätze, derselbe Einfluss.

Es fragt sich nun noch, welches das Product der Einwirkung des Stickstoffoxyds auf Salpetersäure sei, und diess wird den letzten Theil der Aufgabe ausmachen. Ein sehr einfacher Versuch löst die Frage.

Lässt man Stickoxydgas in Salpetersäure streichen und bringt man die Flüssigkeit dann in eine Kältemischung, so kann man sie durch ein Alkali oder dessen kohlensaures Salz sättigen, ohne dass sich eine Spur Stickoxydgas entwickelt. Es erzeugt sich ein salpetrigsaures Salz. Das Stickoxydgas, in Gegenwart von Salpetersäure, bildet keine Auflösung, sondern eine wirkliche Verbindung. Es ist die salpetrige Säure, welche bei einer verschiedenen Temperatur unter den für die Löslichkeit passenden Bedingungen die Oxydation der Metalle hervorbringt. Man begreift also, dass Platin zugleich mit dem Silber angegriffen wird, wenn man ihre Legirung mit Salpetersäure behandelt. Der allgemeine Gang der Oxydationen, die ich beschrieben habe, lässt sich leicht erklären. Die salpetrige Säure bildet salpetrigsaures Kupfer-, Quecksilber-, Silberoxyd, welche von der Salpetersäure in dem Maasse, als sie sich bilden, zersetzt werden; aber bei ihrer Zersetzung bildet sich Stickoxydgas, welches wieder mit Salpetersäure eine neue Menge salpetrige Säure bildet; diese bedingt einen neuen Angriff und eine neue Zersetzung, und so verbreitet sich die Gasentwickelung. Alle die eben beschriebenen, bei ihrem ersten Anblick so sonderbaren Phänomene kommen auf den sehr einfachen Fall einer aus Stickstoff und Sauerstoff bestehenden Säure zurück, die den Sauerstoff an ein Metall abgiebt.

Wenn ich bei den eben beschriebenen Phänomenen nicht den Namen Metallgährung gebraucht habe, so geschah diess

nicht deswegen, weil ich die schlagenden Analogien, welche diese Phänomene mit der organischen Gährung darbieten, übersehen hätte, sie würden Jeden in Erstaunen setzen; ich habe mich absichtlich desselben enthalten. Die Phänomene, welche man bis jetzt unter den Namen Gährung, Verwesung, Fäulniss zusammengestellt hat, scheinen mir sich mehr durch ihren äussern Gang und, so zu sagen, mehr durch ihre Form, als durch ihre Natur selbst zu nähern. Ich habe mich daher bemüht, diese neuen Thatsachen nicht mit allen denen zusammenzuwerfen, welche man jetzt den organischen Phänomenen zuzählt. Ich habe mich im Gegentheile bestrebt, in ihr Inneres durch alle Mittel, welche die Wissenschaft darbietet, einzudringen und durch die Analyse dahin zu gelangen, sie an einfache und allgemeine Thatsachen anzuknüpfen, auf welche sich alle wahren Analogien gründen lassen und auf welche stets die chemischen Phänomene zurückkommen, seien sie mineralischen oder organischen Ursprungs.

LVIII.

Ueber die durch Contact bewirkten chemischen Erscheinungen.

Von

J. REISET u. E. MILLON.

(Compt. rend. Nr. 22. 5. Juin 1843.)

Wenn man in einem auf passende Weise eingerichteten Apparate Sauerstoffgas zu einer innigen Mengung von Platinmohr und einer organischen Substanz leitet, so erhält man dann bei nur wenig erhöhten Temperaturen wirkliche und vollkommene Verbrennungen.

Bei + 160° zersetzt sich die Weinsteinsäure schon in Wasser und in Kohlensäure; unter + 250° sind die Gewichte der so erhaltenen Kohlensäure und des Wassers bis auf 2 p.C. genau der Elementarzusammensetzung der Säure entsprechend.

Die Traubensäure verhält sich auf ganz analoge Weise.

Der Rohrzucker fängt an, Kohlensäure und Wasser zu liefern, bei + 140° bis + 150°; die Temperatur, bei welcher die

Oxydation eintritt, ist eben dieselbe für Trauben-, Milch- und Harnzucker; ihre Verbrennung war bei allen diesen Substanzen fast vollständig, wenn man bei + 250° einen Strom von Sauerstoffgas hinreichend lange über sie hinleitete.

Die Butter giebt schon bei + 90 bis 100° Kohlensäure.

Das Olivenöl zwischen + 80 und 90°.

Die Stearinsäure und das Wachs brennen bei gegen + 100°, ihre Verbrennung ist vollständig noch unter + 200° und die nach dem Gewichte der erhaltenen Kohlensäure und des Wassers berechneten Zahlen differiren nur wenig von den Resultaten, welche die Verbrennung mit Kupferoxyd geliefert hat.

Endlich glauben wir noch bemerkt zu haben, dass die Oxydation gewöhnlich nach gewissen Phasen fortschreitet, welche ohne Zweifel der Bildung verschiedener Producte entsprechen.

Da wir fanden, dass dieselben Substanzen, welche wir untersucht haben, bei Abwesenheit des Platinmohrs nur bei einer weit höhern Temperatur verbrennen, so waren wir sehr erstaunt, zu sehen, dass die Stearinsäure und das Wachs in einem Strome von Sauerstoffgas bei + 280° auf eine ausgezeichnete Art sich dennoch entzündeten.

Kuhlmann hat durch seine interessanten und merkwürdigen Versuche gezeigt, dass das Wasserstoffgas sich auf eine nicht weniger unerwartete Weise als das Sauerstoffgas verbindet; aber diess sind dann, wie wir bemerkt haben, immer nur Erscheinungen der chemischen Vereinigung. Das Platin bewirkt aber mit eben so grosser Kraft oft ganz entgegengesetzte Erscheinungen. Das Platin trennt sowohl die Substanzen, als es sie vereinigt, es zerstört und verändert die Moleculäranordnungen, es wirkt wie die Wärme und bald veranlasst es die Bildung derselben Producte wie sie, bald ruft es auch noch besondere Erscheinungen und Stoffe in's Leben.

Wenn man in dasselbe Metallbad, dessen Temperatur man nach und nach erhöht, zwei Röhren hineintaucht, welche beide eine gleiche Quantität salpetersauren Silberoxyds enthalten, nur dass in dem einen das Salz innig gemengt ist mit 8 bis 10 mal, dem Gewichte nach, so viel Platinmohr, während das salpetersaure Silberoxyd in der andern Röhre rein und unvermischt ist, so wird das Silbersalz in der Röhre, welche das

Platin enthält, vollständig zersetzt sein, bevor noch die Zersezzung in der andern Röhre begonnen hat. Diess ist, wie man sieht, eine Einwirkung, analog derjenigen der Oxyde des Kupfers und des Mangans auf das chlorsaure Kali; auch war es leicht vorauszusehen, dass das Platinmohr das Kupferoxyd in Beziehung auf das chlorsaure Kali würde ersetzen können *). Diess haben wir in der That bestätigt gefunden. Immer jedoch ist die Wirkung weniger schnell als diejenige des Kupferoxyds.

Der Bimsstein wirkt ganz wie das Platin auf das chlorsaure Kali ein; in allen Fällen, sowohl bei Anwendung des Platinmohrs wie des Bimssteines, ist die Zersetzung des chlorsauren Kali's schon völlig vollendet, ehe dasselbe, für sich allein behandelt, noch eine einzige Gasblase entwickelt hat.

Das salpetersaure Ammoniak bietet unter denselben Umständen analoge Erscheinungen dar. Wenn man zwei Röhren nimmt, welche von diesem Salz enthalten, die eine mit Platinmohr, die andere ohne Platinmohr, und sie beide mit einem Entbindungsrohre verbindet, so erhält man an der Seite, wo das Platin sich befindet, bei + 160° eine regelmässige Gasentwickelung. Aber wenn man dieses Gas untersucht, so findet man auf keine Weise bei demselben die Eigenschaften des Stickstoffoxyduls. Das Ammoniaksalz, statt die gewöhnliche Umänderung zu erleiden, welche die Wärme in ihm zu Wege bringt, zersetzt sich gänzlich in Salpetersäure, in Stickstoff und in Wasser, auf die Art, wie die folgende Formel ausdrückt:

$$5(N_2O_5, N_2H_8O) = 2N_2O_5 + 16N + 20H_2O.$$

So giebt dieselbe Substanz, das salpetersaure Ammoniak, unter dem Einflusse der Wärme auf der einen Seite ein Gas, welches die Flamme auslöscht, auf der andern Seite ein Gas, welches dieselbe wieder anfacht und unterhält, und diese wesentliche Modification in der Art der Zersetzung wird durch einen Körper bewirkt, dem alle chemischen Gesetze Trägheit und indifferentes Verhalten zugeschrieben haben.

Wir bemerken ausserdem, dass die Gegenwart des Platins die Temperatur, bei welcher sich das salpetersaure Ammoniak

---

*) Wir haben erfahren, dass diese Einwirkung des Platinmohrs auf das chlorsaure Kali schon von Marguerite beobachtet worden ist.

zersetzt, bis zu 70° erniedrigt. Wenn man diese Zersetzung so bewerkstelligen will, dass man das Gemenge von Platin und dem Ammoniaksalz unmittelbar der Temperatur von + 230° aussetzt, welches der Punct ist, bei welchem die Zersetzung des salpetersauren Ammoniaks, für sich allein angewandt, beginnt, — so wird man erstaunen über die gewaltsame und augenblickliche Gasentwickelung, welche das Gemenge mit einer Art von Explosion aus dem Apparate herausschleudert.

Der Bimsstein steht hinsichtlich seiner Einwirkung auf das salpetersaure Ammoniak dem Platin nach; er giebt erst bei + 230° ein Gasgemenge, bestehend aus Stickstoff und aus Stickstoffoxydul, in welchem das letztere Gas vorherrscht.

Die Holzkohle bewirkt eine Umänderung der Elemente in dem salpetersauren Ammoniak bei + 170°; aber die Gasentwickelung, ungeachtet diese Temperatur für dergleichen Reactionen sehr niedrig ist, geschieht mit einer solchen Gewalt, dass die Röhre mit einer Explosion zerbricht. Die Kohle wirkt ohne Zweifel wie der Bimsstein und das Platin, aber ausserdem nimmt sie auch noch chemisch und auf eine ihr eigenthümliche Weise an der Contactwirkung Antheil und führt so eine Verdoppelung der Energie derselben herbei.

Der salpetersaure Harnstoff, demselben Versuche unterworfen, bietet bei + 130° eine Erscheinung dar, welche bedeutend abweicht von den so eben beschriebenen Contactverhältnissen. Das Platin pflanzt die Wirkung der Wärme mit einer solchen Schnelligkeit fort, dass eine und dieselbe Menge des Salzes bei dieser Temperatur (+ 130°) schon alles Gas, welches es überhaupt liefern kann, entwickelt hat, während der salpetersaure Harnstoff für sich allein nur erst einige wenige Blasen giebt. Nichtsdestoweniger wird diese letztere Zersetzung auch vollständig bewirkt durch eine längere Zeit hindurch anhaltende Wärme von derselben Stärke. So also beschränkt sich in dieser ersten Periode die Wirkung des Platins auf einen beschleunigenden Einfluss. Aber wenn man die Einwirkung der Hitze auf den salpetersauren Harnstoff noch weiter treibt, nachdem diese erste Periode der Zersetzung vollendet ist, so findet man, dass bei höheren Temperaturen (bei 170 bis 230°) sich bei der Gegenwart des Platins Producte bilden, die verschieden sind von denjenigen, welche der salpetersaure Harnstoff für sich

allein erzeugt. Die katalytische Kraft erhält also in dieser letztern Periode ihren ganzen eigenthümlichen Einfluss wieder.

Die durch die Hitze bewirkte Zersetzung der organischen Substanzen wird auf eine nicht weniger interessante Art modificirt. Wenn man z. B. die Weinsteinsäure dem Versuche mit den zwei Röhren unterwirft, so sind die Producte in der Röhre, worin das Platin sich befindet, flüssig, farblos, krystallinisch; das Gas, welches sich entwickelt, wird vollkommen vom Kali absorbirt, es ist reine Kohlensäure. In der andern Röhre schwärzt sich bekanntlich die Säure, verkohlt und entwickelt, unter der Bildung von theerartigen und empyreumatischen Substanzen, ein Gemenge mehrerer Gasarten.

Die Traubensäure, für sich allein erhitzt, schmilzt nicht, aber bei + 185 bis 190° bläht sie sich auf und fängt an, Gase zu entwickeln, von denen nach der Behandlung mit Kali ungefähr 10 p. C. unabsorbirt zurückbleiben; bei Vermischung mit Platinmohr beträgt dieser Rückstand nur 3 bis 4 p. C.; mit Bimsstein ist derselbe zu gering, um nach Hunderttheilen geschätzt werden zu können. Diesen Differenzen in der Beschaffenheit der Gase entsprechen auch die beobachteten Unterschiede der Temperaturen, bei welchen sich die Traubensäure in den angeführten drei Fällen zersetzt; so ist bei Anwendung des Bimssteines bei 175° die Gasentwickelung regelmässig, beim Platin fängt dieselbe bei 185 bis 190° an; endlich die Säure für sich allein liefert erst bei 195 bis 200° eine reichliche Gasentwikkelung.

Ein noch kräftigerer Einfluss des Bimssteines ist bei der Zersetzung der Citronensäure zu bemerken. Die Säure ändert sich bekanntlich bei ihrem Schmelzpuncte in Aconitsäure um, unter einer gleichzeitigen Entwickelung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Aceton. Bei einer höhern Temperatur entstehen aus der Aconitsäure zwei neue Säuren, indem Kohlensäure und Wasser ausgetrieben werden. Wenn man das von der für sich allein behandelten Säure in der ersten Periode ihrer Zersetzung gelieferte Gas untersucht, so findet man, dass ein Rückstand bleibt ungefähr von 28 p. C.; mengt man die Säure mit Bimsstein, so wird die Art der Zersetzung gänzlich verändert, die Absorption ist ganz vollständig; es entwickelt sich während der ganzen Dauer des Versuches reine Kohlensäure. Das Platin steht

an Energie bei der Einwirkung dem Bimsstein nach. Das durch seinen Contact gebildete Gas hinterlässt bei der Behandlung mit Kali, freilich nur einen geringen, aber doch bestimmbaren Rückstand.

Was die Temperatur betrifft, bei welcher die Zersetzung eintritt, so ist dieselbe für die einzelnen Fälle immer ganz bestimmt; die Salpetersäure bildet, für sich allein erhitzt, bei + 175° ein Gas, die Säure mit Platin zusammen bei 165° und mit Bimsstein bei 155°.

Die Oxalsäure widersteht dem Einflusse des Platinmohrs und des Bimssteines, man erhält bei Gegenwart dieser Substanzen dieselben Gase und in denselben Verhältnissen wie durch Einwirkung der Wärme allein. Aber merkwürdiger Weise bringt der Contact der pulverisirten Kohle die grösste Störung in der Art und Weise der Zersetzung hervor.

So sind also das Platinmohr, der Bimsstein und die Kohle drei wohl zu unterscheidende Contactsubstanzen; sie besitzen keine absolute Wirksamkeit, sondern sie reagiren mit verschiedener Stärke auf dieselbe Substanz, und sie können rücksichtlich mehrerer Körper die eine wirksam, die andere indifferent sich verhalten.

Als überraschende Beispiele für Contacterscheinungen werden wir uns hier darauf beschränken, ferner noch den Alkohol, Aether und die Essigsäure anzuführen.

Wenn man Alkohol oder Aether in Dampfform in zwei Röhren leitet, welche in einem und demselben Metallbade sich befinden, von denen die eine mit pulverisirtem Bimsstein, die andere mit Platinmohr angefüllt ist, so destilliren der Alkohol und der Aether bei + 300° und darüber, ohne zersetzt zu werden, über den Bimsstein hinweg, während man dagegen in der Röhre, worin das Platin sich befindet, schon bei + 220° eine beträchtliche Gasentwickelung bemerkt.

Was die Essigsäure betrifft, so destillirt sie unverändert über den Bimsstein hinweg, während sie gänzlich von dem Platinmohr zersetzt wird. Wenn man die Temperatur so weit erhöht, dass auch an der Seite, wo der Bimsstein sich befindet,

eine Zersetzung eintritt, so erhält man an dieser Seite wie an der andern Gase, die aber durchaus von einander verschieden sind.

LIX.

Ueber einige neue Schwefelverbindungen.

Von

Prof. W. C. ZEISE.

(Auszug aus einem in der Versammlung der skandinavischen Naturforscher zu Stockholm 1842 gehaltenen Vortrage.)

Der Vortrag betraf zwei verschiedene Gegenstände, nämlich: 1) die Wirkung, welche zwischen Schwefel und Ammoniak, in Aceton aufgelöst, stattfindet, und 2) den Stoff, welchen man aus dem Schwefelcyanwasserstoff-Schwefelammonium (Ammonium-Sulfocyanhydrat) mit Hülfe eines Eisenoxydsalzes darstellen kann.

Der erstere Gegenstand bildet nur einen Theil einer schon vor mehreren Jahren angefangenen, sehr ausgedehnten Untersuchung über die Bildung von Körpern, in welchen Phosphor und Schwefel denjenigen Verbindungsgesetzen folgen, welche besonders bei organischen Substanzen sich äussern.

Bei Gelegenheit dieser Untersuchung war der Verfasser unter andern zu der Frage geführt worden, auf welche Art wohl Schwefel und Ammoniak sich zu einander verhalten möchten, wenn man sie zusammen zu einer organischen Kohlenstoffverbindung setzt, welche im Stande ist, beide aufzulösen. Da nämlich der Schwefel entweder gar nicht einwirkt auf Ammoniak, oder dasselbe decomponirt, und da das Letztere hier zu erwarten war, so liess sich auch vermuthen, dass dabei zugleich eine lehrreiche Umsetzung der Elemente der organischen Substanz bewirkt werden würde. Der Verfasser hat hierher gehörige Versuche angestellt mit dem Aceton, Alkohol und dem Aether, aber ganz besonders mit dem erstern.

Setzt man reinen, hinlänglich fein zertheilten und getrockneten Schwefel zu reinem, namentlich sorgfältig entwässertem

Aceton, welches mit trocknem Ammoniakgas gesättigt ist, so löst sich eine bedeutende Menge Schwefel auf zu einer grünen, klaren Flüssigkeit, welche bald braungelb und darauf caffeebraun wird; sie bleibt alkalisch, selbst wenn der Schwefel in grossem Ueberschusse zugegen ist. Leitet man nun noch mehr Ammoniakgas und setzt ferner auch noch mehr Schwefel hinzu, so erhält man zuletzt eine röthlich-braune, stark gefärbte, dickflüssige, stark alkalische Masse mit einem schwefelwasserstoffähnlichen, aber zugleich eigenthümlichen unangenehmen Geruche. Die Einwirkung wird begleitet von einer sehr deutlichen Wärmeentwickelung; es entwickelt sich ferner keine Gasart, namentlich kein Stickstoff. Das Ammoniak zersetzt sich nämlich hier so, dass sein Stickstoff und Wasserstoff sich zwischen dem Schwefel so wie dem Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff des Acetons vertheilt, wodurch verschiedene neue Substanzen gebildet werden. Aber diese Transmutationsproducte verändern sich natürlich auf verschiedene Art bei verschiedenen Wärmegraden. Der Verfasser hat versucht, die höchst verwickelte Reihe von Metamorphosen zu verfolgen, welche hier eintreten. Vornämlich hat er Versuche angestellt über das Verhalten des ursprünglichen, bei gewöhnlicher Temperatur gebildeten Productes, bei Erhitzung bis 50°, bei Erwärmung von 50° bis 95°, von diesem Puncte an bis 120°, bis 200° und endlich bis zu 275°. Diese Art von Untersuchungen ist bekanntlich im Allgemeinen sehr anlokkend, aber zugleich sehr schwierig und ermüdend; von der gegenwärtigen Untersuchung gilt beides in hohem Grade, und zum Theil aus diesem Grunde ist dieselbe noch weit von ihrer Vollendung entfernt. Der Verf. sprach dessenungeachtet über diese seine Untersuchung, theils um möglicher Weise Bemerkungen zu veranlassen in ihrem Interesse und zur Beförderung derselben, theils auch um andere Chemiker zu bewegen, an der Fortsetzung derselben Antheil zu nehmen.

Das ursprüngliche Product (welches auf die angeführte Art erhalten worden war) löste sich vollständig in Alkohol und Aceton auf, aber Aether lässt eine braune harzartige Masse ungelöst zurück. Aus dieser braunen ätherischen Auflösung kann man durch Wasser einen eigenthümlichen, gelb gefärbten Körper abscheiden, welchen der Verfasser *Thakceton* nennt. Besser erhält man denselben auf folgende Art. Man neutralisirt

jenes Product mit einer Auflösung von Oxalsäure in Aether, man filtrirt die Flüssigkeit ab von der gefällten Mengung des oxalsauren Ammoniaks und einiger harzartiger Körper, man behandelt dieselbe darauf mit Wasser, man setzt dann noch ein wenig schwefelsauren Kalk hinzu zur Abscheidung eines Restes von oxalsaurem Ammoniak, dampft bis zur Trockenheit ab, zieht die trockne Masse mit Alkohol aus und trocknet endlich über Schwefelsäure die auf diese Art vom schwefelsauren Ammoniak befreite Auflösung ein.

Das *Thakceton* erhält man dann als eine braungelbe firnissartige Masse. Es kann unter keinen Umständen zum Krystallisiren gebracht werden. Durch Erhitzung wird es zersetzt und giebt dabei unter starker Aufblähung Schwefelwasserstoffammonium, ein dunkelbraunes Oel, dem Geruche nach dem sogenannten Hirschhornöl sehr ähnlich, und hinterlässt endlich in grosser Menge eine stickstoff- und zugleich schwefelhaltige Kohle. Das Thakceton löst sich reichlich in Wasser auf und bildet damit eine sehr stark gefärbte Flüssigkeit; auch wird es von Alkohol und Aether aufgenommen, jedoch von dem letztern ziemlich sparsam. Es verhält sich neutral gegen die Pflanzenfarben. Weder neutrales noch basisch-essigsaures Bleioxyd fällt eine Auflösung desselben. Eine concentrirte Auflösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelbweissen Niederschlag, welcher bei der Erhitzung in der Flüssigkeit braun wird; eine etwas verdünnte Auflösung wird dadurch nicht gefällt. Mit Kalihydrat giebt es beim Erwärmen Ammoniak.

Unterwirft man das ursprüngliche Product in einem passenden Destillirapparate einer allmählig steigenden Wärme, so ist das Verhalten im Wesentlichen folgendermaassen. Bei ungefähr 50° beginnt eine ziemlich lebhafte Entwickelung von Ammoniak und Schwefelwasserstoffammonium; bald darauf geht ausserdem eine hellgelbe dünnflüssige Substanz in die Vorlage über. Wenn die Temperatur ungefähr 95° erreicht hat, so hört auch die Entwickelung von Ammoniakgas so gut wie ganz auf. Das Destillat enthält Wasser*), wenig Aceton, ein wenig

*) Bei diesem wie für andere Versuche wird bemerkt, dass das ursprüngliche Product sorgfältig vor dem Hinzutreten des atmosphärischen Wassers geschützt wurde.

von einem aufgelösten ölartigen Körper, so wie endlich eine grosse Menge Ammoniak und Schwefelwasserstoffammonium.

Zwischen 95 und 120° geht nur ein Liquidum über; dieses theilt sich in zwei Schichten, von welchen die oberste braun und ölartig ist, die unterste gelb und wässerig.

Bei einer Temperatur zwischen 120 und 200° erhält man, ausser einem dickflüssigen Oele, einen krystallinischen Sublimat, welcher sich theils im Halse der Retorte, theils in der Vorlage absetzt. Dieses besteht aus Schwefelwasserstoffammonium und aus mehreren Stoffen, von denen wenigstens einer von eigenthümlicher Beschaffenheit ist, welchen Körper der Verfasser *Akcethin* nennt.

Setzt man die Destillation bei allmählig steigender Hitze noch weiter fort, so fängt das braunschwarze Residuum, welches bisher vollkommen ruhig floss, an, sich aufzublähen, und giebt, während einer sehr schnell und sehr bedeutend wachsenden Aufblähung, noch eine geringe Menge von flüchtigen Producten. Bleibt man jetzt bei ungefähr 275° stehen, so hat man nach dem Abkühlen des Rückstandes eine sehr schwammige, aber spröde, graulich-schwarze Masse, dem äussern Ansehen nach nicht unähnlich den Coaks.

Zieht man diese Masse nach einander mit Alkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Aether aus (durch welche zusammen ungefähr $1/4$ aufgelöst wird), so bleibt ein schwarzer, pulverförmiger Körper übrig, welchen der Verfasser mit dem Namen *Melathin* bezeichnet. Was die Beschaffenheit des Residuums bei anderen Wärmegraden betrifft, so führte der Verfasser an, dass, wenn man die Destillation bei gegen 200° (also vor dem Eintreten des Aufblähens) abbricht und man nun das Residuum mit Aether mehrere Male auszieht, dann zuletzt ein braunrother Körper zurückbleibt. Behandelt man darauf diesen mit Alkohol, so erhält man eine bräunlich-rothe Auflösung, indem ein wenig Melathin zurückbleibt. Aus der alkoholischen Auflösung wird durch Wasser ein Körper herausgefällt, welcher, getrocknet, pulverförmig ist und eine tief und rein braunrothe Farbe besitzt; diesen Stoff hat der Verfasser *Therythrin* genannt.

Jene durch Aether erhaltene Auflösung ist dunkelbraun. Unterwirft man dieselbe einer Destillation bei allmählig steigender Wärme, so erhält man zunächst nach einer Portion so

gut wie reinen Aethers eine Portion von ölhaltigem Aether, darauf, wie vorher, ein braunes Oel, so wie ein wenig Wasser, und bei ungefähr 170° einen krystallinischen Sublimat, welcher zum grössten Theile aus Akcethin besteht.

Unterbricht man nun die Destillation bei gegen 200° und behandelt das Residuum auf die angeführte Weise, so ist das Verhalten desselben im Wesentlichen ganz, wie vorher beschrieben worden.

Indem man wiederum diesen zweiten ätherischen Auszug einer Destillation, wie vorher, unterwirft, erhält man eine neue Portion Akcethin, und aus dem Residuum mittelst Aether eine neue Portion Therythrin, und dieses Verhalten wiederholt sich wenigstens bei 8mal wiederholter Destillation und darauf folgender Ausziehung des Rückstandes mit Aether.

Das Akcethin erhält man am leichtesten im reinen Zustande aus dem Sublimat, welcher sich bei der Destillation jenes ätherischen Auszuges bildet. Man braucht in dieser Hinsicht gewöhnlich nur den Sublimat in so wenig heissem Alkohol wie möglich aufzulösen und die Auflösung zum Abkühlen hinzusetzen und etwas an der Luft verdampfen zu lassen. Das Akcethin schiesst dann in rhomboëdrischen, zuweilen ziemlich grossen, gelben Krystallen an. Man presst diese zwischen Papier aus und reinigt sie durch Umkrystallisation.

Das auf solche Art dargestellte Akcethin hat eine reine gelbe Farbe; die Krystalle sind gewöhnlich durchsichtig und stark glänzend, es hat so gut wie keinen Geruch. Es schmilzt bei ungefähr 150° zu einem klaren, dünnflüssigen, schwefelgelben Körper, welcher bei einer etwas höhern Temperatur röthlich-braun und dickflüssig wird, aber bei dem Erkalten zu einer rein gelben, strahlig krystallinischen Masse gesteht. Bei einer nur wenig stärkern Hitze bildet es einen gelblichen Dampf, und bald hat sich Alles, ohne die geringste Spur einer Zersezzung und ohne eine bemerkbare Abscheidung von Wasser, als ein gelber krystallinischer Körper verflüchtigt, welcher sich in jeder Hinsicht verhält wie das auf nassem Wege krystallisirt erhaltene Akcethin. Nur wenn der Dampf über eine sehr stark erhitzte Stelle des Retortenhalses geleitet wird, bildet sich Schwefelwasserstoffammonium, indem sich zugleich eine kohlige

Masse ausscheidet. In eine Spiritusflamme gebracht, schmilzt es zu einer dunkelbraunen Masse, ohne anfangs deutlich in Brand zu gerathen. Mit starker Kalilauge giebt es nur beim Kochen Ammoniak. Verdünnte Salz- oder Schwefelsäure löst es ohne merkliche Veränderung und ungefähr in demselben Verhältnisse wie das Wasser auf. Dasselbe findet statt mit mässig verdünnter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur; damit erwärmt, zersetzt es sich unter Abscheidung von schwefelähnlichen Flocken, und durch fortgesetztes Kochen mit starker Salpetersäure erhält man eine an Schwefelsäure sehr reiche Flüssigkeit.

Das Akcethin ist etwas schwer löslich in Wasser, leichter in Aether und noch mehr in Alkohol und Aceton. Die Auflösungen sind gelb, und nur auf rothes Lakmuspapier wirken sie schwach alkalisch. Selbst die wässerige Auflösung kann lange gekocht werden, ohne dass im Geringsten eine Zersetzung zu bemerken wäre, sondern bei hinlänglichem Eindampfen erhält man gewöhnlich auch dann das Akcethin in sehr guten Krystallen. Bleisalze, Eisenoxydulsalze, Eisenoxydsalze (die beiden letzteren jedes für sich oder mit einander gemengt) verursachen weder einen Niederschlag noch eine Farbenveränderung in einer wässerigen Auflösung von reinem Akcethin. Salpetersaures oder schwefelsaures Silberoxyd dagegen, zu einer möglichst concentrirten Akcethinauflösung gesetzt, bringt augenblicklich einen sehr starken, voluminösen, hellgelben Niederschlag hervor, welcher nach Verlauf von 5 bis 10 Minuten zu einem schneeweissen Pulver zusammenfällt; in einer verdünnten Auflösung zeigt sich nur nach längerer Zeit ein Niederschlag.

Der braunrothe Köper (das *Therythrin*), welchen man auf die oben beschriebene Weise erhalten hat, ist beinahe unauflöslich in Wasser; reiner (namentlich alkohol- und wasserfreier) Aether löst auch nur wenig davon auf; in Alkohol, Aceton und Schwefelkohlenstoff dagegen löst derselbe sich in bedeutender Menge auf; auch wird er in Menge und ohne merkliche Zersetzung von concentrirter Schwefelsäure sowohl als von starker Kalilauge aufgelöst. Die Auflösungen sind bräunlich-roth, undobgleich beinahe alle hier besprochenen Stoffe sich in einem hohen Grade durch Tiefe der Farbe auszeichnen, so ist diess doch ganz besonders beim Therythrin in

vorzüglichem Grade der Fall. Die alkoholische Auflösung giebt nach dem völligen Eintrocknen eine dunkelrothe, harzähnliche, spröde Masse, und das Therythrin hat unter keinerlei Umständen die Fähigkeit gezeigt, zu krystallisiren. Eine alkoholische Auflösung des Therythrins wird nicht durch essigsaures Bleioxyd gefällt, aber mit salpetersaurem Silberoxyd giebt dieselbe einen starken dunkelrothen Niederschlag. Durch Erhitzen bis etwas über 100° schmilzt es harzähnlich, durch stärkere Hitze wird es zersetzt und giebt, jedoch nur in geringer Menge, ein braunes, unangenehm riechendes Oel, ferner Schwefelwasserstoff-ammonium, und hinterlässt eine stark glänzende, äusserst schwer verbrennliche Kohle.

Jener schwarze Körper (das *Melathin*) ist durchaus unlöslich in Wasser; ebenfalls wird er (wie schon die Methode der Darstellung desselben beweist) nicht in einigermaassen bemerkbarer Menge von Alkohol, Aceton, Aether, Schwefelkohlenstoff aufgelöst. Salzsäure wirkt nicht darauf ein, aber mit concentrirter Schwefelsäure giebt das Melathin eine braune Flüssigkeit, woraus durch Wasser sich braune Flocken abscheiden. Durch Digestion mit höchst concentrirter Salpetersäure erhält man gleichfalls eine braune Auflösung, welche mit Wasser einen reichlichen bräunlichen flockigen Niederschlag und eine braungefärbte Flüssigkeit giebt. Eine starke Kalilauge enthält selbst nach lange anhaltendem Kochen mit Melathin nur eine äusserst geringe Spur von Schwefelkalium. Aber beim Glühen mit Kalihydrat giebt es Ammoniak in grosser Menge und das Residuum ist reich an Schwefelkalium. Für sich allein giebt das Melathin bei der trocknen Destillation, ohne erst durch die Hitze zu schmelzen, nur eine Spur eines ölartigen Körpers, aber in sehr grosser Menge ein Gas, welches reich an Schwefelwasserstoff ist, und als Residuum eine kohlige Masse.

Das Melathin ist sehr schwer zu verbrennen, selbst mit Hülfe des chlorsauren oder des salpetersauren Kali's. Wenn man dasselbe mittelst einer hinreichenden Menge von chlorsaurem Kali verbrennt, so bildet sich in grosser Menge schwefelsaures Kali.

Hinsichtlich der braungefärbten Körper, welche beinahe überall bei diesen Versuchen in bedeutender Quantität die übrigen

begleiten, beschränkte sich der Verfasser darauf, anzuführen, dass er aus dem ursprünglichen Producte einen solchen Körper auf folgende Art ausgezogen habe. Er neutralisirte das Product (eben so wie zur Abscheidung des Akcethons) zuerst durch eine Auflösung von Oxalsäure in Aether und behandelte die filtrirte dunkelbraune Auflösung mit einer hinreichenden Menge Wasser; die zurückbleibende pechartige Masse löste er in Aether auf, wiederholte die Behandlung mit Wasser, zog den Rückstand mit Alkohol aus (welcher einen schwarzen Körper ungelöst zurückliess), trocknete die alkoholische Auflösung in verdünnter Luft über Schwefelsäure ein, löste das Residuum in Aether auf und trocknete auf dieselbe Weise auch diese Auflösung ein; die Absicht bei diesem Eintrocknen war, so viel wie möglich einen vorhandenen ölartigen, flüchtigen Körper, ohne Anwendung der Wärme, welche eine Zersetzung bewirken könnte, abzuscheiden.

Aus dem Residuum der Destillation bei 200° (das folglich unter andern eine Portion Akcethin gegeben hatte) zog er den braunfarbigen Körper auf diese Weise aus: Die durch Behandlung des Rückstandes mit Aether erhaltene braune Auflösung wurde mit Wasser behandelt, welches unter andern das zurückgebliebene Akcethin entfernte. Der Niederschlag wurde wiederum in Aether aufgelöst, und um so viel wie möglich das noch vorhandene flüchtige Oel fortzuschaffen, wurde diese Auflösung zuerst bei einer gelinden Wärme eingedampft und zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Sowohl dieser wie auch der aus dem ursprünglichen Producte auf die angeführte Weise erhaltene braune Körper ist unlöslich in Wasser, aber auflöslich sowohl in Aether wie in Alkohol und Aceton. Dieser Körper ist auf keine Art deutlich krystallinisch darzustellen gewesen. Durch die Hitze wird er zersetzt, wie sich von selbst versteht.

Der Niederschlag, den man erhält, wenn man das ursprüngliche Product durch eine ätherische Auflösung von Oxalsäure neutralisirt, enthält einen Körper, welcher sich sehr ähnlich dem oben unter dem Namen Therythrin beschriebenen verhält. Derselbe wurde zum grössten Theile von dem mit ausgeschiedenen oxalsauren Ammoniak durch Ausziehen mittelst Alkohol

und durch Ausfällen aus der alkoholischen Auflösung mit Wasser getrennt.

Aus dem braunen öl- und theerartigen Destillat, welches man zwischen 120 und 180° erhält, hat der Verfasser sich bemüht, so viel wie möglich einen bestimmten Stoff nach folgender Methode darzustellen. Das Destillat wurde in Aether aufgelöst und zu der filtrirten Auflösung Alkohol gesetzt. Die Flüssigkeit wurde darauf verschiedene Male mit Wasser zusammen geschüttelt, indem ab und zu mehr Alkohol zugesetzt wurde, nach Abscheidung der erhaltenen gelben Auflösung des Akcethins und mehrerer Stoffe in dem wasser- und etwas ätherhaltigen Alkohol. Die übrigbleibende, noch stark alkalische Flüssigkeit wurde durch eine Auflösung von Oxalsäure in Aether neutralisirt und das dadurch Ausgeschiedene durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt. Das Filtrat wurde jetzt wiederum mit mehreren Portionen Wasser zusammen geschüttelt, bis dieses nicht mehr eine gelbe Farbe annahm. Jetzt wurde die restirende ätherische Auflösung ein paar Tage lang mit geschmolzenem grob gestossenem Chlorcalcium unter hinlänglich oft wiederholtem Umschütteln in Berührung gebracht. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde darauf einer Destillation unterworfen bei langsam steigender Hitze. Als angenommen werden konnte, dass aller Aether ausgetrieben war, so wurde das, welches als eine bräunlich-gelbe, klar ölartige Flüssigkeit bei einer Temperatur zwischen 140 und 150° überging, für sich besonders gesammelt, bei welcher letztern Temperatur nämlich ein unklares braunes Oel mit dem Zeichen einer Zersetzung im Rückstande sich zu zeigen anfing.

Der so erhaltene bräunlich-gelbe ölartige Körper hat im höchsten Grade den eigenthümlichen, höchst unangenehmen Geruch, mit welchem man fortwährend bei diesen Untersuchungen zu kämpfen hat, weil jenes Oel in grösserer oder geringerer Menge die Bildung der meisten übrigen hierher gehörigen Stoffe begleitet. Der Verfasser hat diesem Körper den Namen *Elathin* gegeben.

Das *Elathin* ist leichter als Wasser und unlöslich in demselben; es kann nicht auf die gewöhnliche Art destillirt werden, ohne eine theilweise Zersetzung zu erleiden; es verbrennt

mit stark russiger Flamme mit dem Geruche nach schwefliger Säure, aber ist nicht leicht entzündbar; durch Zusammenschütteln und Hinstellen mit einer starken wässerigen Auflösung von Kali bildet es eine Flüssigkeit, die ziemlich reich ist an Schwefelkalium; mit einer alkoholischen Kaliauflösung bildet es zuerst eine klare Auflösung, aber diese setzt später einen weissen salzartigen Körper ab, welcher Schwefelkalium zu sein scheint.

Versuche mit dem ursprünglichen Producte nach verschiedenen anderen Richtungen hin, als die hier besprochenen, haben dem Verfasser noch mehrere andere, wie es scheint, neue Substanzen geliefert und unter diesen einen schwefelhaltigen, indifferenten, in Wasser unauflöslichen Körper von indigoblauer Farbe; aber es ist ihm bis jetzt noch nicht möglich gewesen, alle die Umstände festzuhalten und zu bestimmen, welche zu seiner Bildung erforderlich sind.

Dass der Verfasser nicht glaubt, durch die bisher von ihm angewandten Methoden alle die oben genannten Substanzen in vollkommen reinem Zustande erhalten zu haben, ist bereits hinlänglich an mehreren Stellen angedeutet worden; namentlich gilt diess vom Akcethon, welches er auf keine Art im Stande gewesen ist, von einer Quantität eines flüchtigen, aber, besonders bei der Erhitzung, äusserst leicht zersetzbaren Körpers zu befreien.

Auch glaubt der Verfasser bemerken zu müssen, dass er so sehr, wie nur irgend Einer, der Meinung huldige, dass solche Producte nur ihre eigentliche Bedeutung erhalten können durch die Kenntniss ihrer stöchiometrischen Beschaffenheit und der Art und Weise, auf welche sie, übereinstimmend mit ihrer Zusammensetzung, aus einander gegenseitig sich bilden und entwickeln; aber, wenn auch hierher gehörige Untersuchungen entweder bestätigen werden, was die Eigenschaften der beschriebenen Substanzen anzudeuten scheinen, dass dieselben von einer selbstständigen und eigenthümlichen Natur sind, oder auch dahin führen sollten, sie im Wesentlichen als gleichartig mit schon bekannten Stoffen anzusehen, — so wird doch das hier über die Umstände, unter welchen sie sich bilden, Gesagte noch seinen Werth behalten.

Dass der Verfasser schon jetzt etwas von dieser unvoll-

endeten Untersuchung mittheilte, geschah, wie schon bemerkt, ganz besonders in der Hoffnung, möglicherweise Mitarbeiter für dieselbe zu gewinnen.

Was das *Akcethin* noch insbesondere betrifft, so erinnern einige seiner Eigenschaften an einen von Gay-Lussac aus schwefelwasserstoff und Cyan dargestellten und später von Völcker untersuchten Stoff; aber das Akcethin ist doch von diesem sehr verschieden, allein schon dadurch, dass es durchaus nicht zu den leicht sich zersetzenden Körpern gehört.

Der Verfasser betrachtet diesen Stoff als den merkwürdigsten der hier beschriebenen Producte, und da er mit gutem Grunde glaubt, annehmen zu können, dass er denselben in einem solchen Zustande erhalten habe, dass es der Mühe werth sein würde, ihn einer gründlichen stöchiometrischen Untersuchung zu unterwerfen, so beklagt er es um so mehr, ihn für diesen Zweck noch nicht in der nöthigen Menge dargestellt zu haben.

Was die hier gebrauchten Namen der beschriebenen Substanzen betrifft, so wünscht der Verfasser, dass man sie zum Theil nur als Laboratoriumsnamen betrachten möge, oder als solche Benennungen, welche er während der Untersuchung zweckmässig gefunden hat. Indessen glaubt er doch, dass es, obgleich er natürlicher Weise die Wichtigkeit der rationellen Namen in der Chemie anerkennt, in manchen Fällen nützlich sein könne, auch Namen zu haben, welche unabhängig sind von irgend einer Ansicht über die Art der Zusammensetzung des bezeichneten Stoffes.

Ueber das Verhalten des Ammoniaks und Schwefels in Alkohol oder in Aether hatte der Verfasser bisher nur sehr wenige Beobachtungen gemacht; er beschränkte sich deshalb auf die Mittheilung, dass in der alkoholischen Auflösung Einwirkungen stattfinden, welche zu einer fortgesetzten ausführlichen Untersuchung einladen, wo hingegen diess nicht mit der ätherischen Auflösung der Fall zu sein scheint.

Wie bekannt ist, hat der Verfasser schon vor vielen Jahren das Verhalten untersucht zwischen *Schwefelkohlenstoff* und *Ammoniak* in einer alkoholischen Auflösung und dabei gezeigt, dass dieses Verhalten sehr verschieden ist von dem, welches zwischen dem Kalihydrat und einer Auflösung von Schwefel-

kohlenstoff in Alkohol stattfindet, weil man durch diese Substanzen des Verfassers *xanthogensaures Kali* ($KO + C_6H_{10}S_4O$, oder $KO,CS_2 + C_4H_{10}O + CS_2$) erhält, in welchem ein Theil der Elemente des Alkohols sich befindet; — dagegen erhält man bei Anwendung von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff in Alkohol als Hauptproduct des Verfassers *Schwefelcyanwasserstoff-Schwefelammonium (Ammonium-Sulfocyanhydrat:* $N_2H_8S + Cy_2S_2H_2$), welches sich allein mittelst einer Wechselwirkung der Bestandtheile des Ammoniaks und des Schwefelkohlenstoffes bildet.

Der Verfasser hat ferner in jener ältern Untersuchung Einiges angeführt über einen farblosen krystallinischen Körper, welchen er erhielt beim Zusatz eines Eisenoxydsalzes mit Ueberschuss an Säure zu einer Auflösung des Schwefelcyanwasserstoff-Schwefelammoniums. Später hat er gefunden, dass derselbe Stoff noch besser mit Hülfe des Chlorwassers dargestellt werden kann. Dieser weisse krystallinische Körper, gebildet durch Einwirkung des Chlors auf jenes Salz, machte, wie bemerkt wurde, den zweiten Theil des vom Verfasser gehaltenen Vortrages aus. Aber da er beabsichtigte, bald an einer andern Stelle ausführlich über diesen Stoff und gewisse andere, damit nahe verwandte Substanzen zu sprechen, so beschränkte er sich beinahe darauf, hier nur die elementare Zusammensetzung desselben anzuführen, welche nach den Versuchen, die er angestellt hatte, $= C_2N_2H_4S_4$ ist *).

---

*) In einer brieflichen Mittheilung fügt der Hr. Vf. hinzu, dass dieser weisse Körper, den er *Hydranzothin* nennt, durch Chlor neben Chlorammonium und Schwefelcyan-Ammonium gebildet wird, so dass aus 2 At. Ammonium-Sulfocyanhydrat $= N_8H_{20}C_4S_6$ mit Chlor gebildet worden sind: $N_2H_8Cl_2 + N_2H_8$, $C_2N_2S_2 + C_2S_4N_2H_4$.

Md.

LX.

Untersuchung über die Producte der trocknen Destillation des Tabaks und über die chemische Beschaffenheit des Tabaksrauches.

Von
Dr. W. C. ZEISE,
Prof. d. Chem. an d. Univers. zu Kopenhagen.

Der Tabak verdient wegen seiner ausgebreiteten Anwendung, mehr als viele andere Pflanzenkörper, eine gründliche chemische Untersuchung. Wir besitzen freilich theils einige, die chemischen Bestandtheile der Blätter im Allgemeinen betreffende Bemerkungen (von Vauquelin und später von Posselt und Reimann), theils und besonders verschiedene Untersuchungen mehrerer Chemiker über die in denselben vorkommende eigenthümliche Basis, das Nicotin; aber die ersteren, über die chemische Beschaffenheit der Blätter im Allgemeinen, sind nur von geringer Bedeutung.

Ueber die Producte der trocknen Destillation der Tabaksblätter hat man eine Untersuchung von Unverdorben (*Poggend. Ann. der Ph. u. Ch. VIII. 339*), deren Resultate jedoch, wie sich im Folgenden zeigen wird, sehr unvollständig sind.

Die Benutzung von Brunner's Aspirator bei mehreren Arbeiten brachte mich auf die Idee, denselben als einen Tabaksraucher anzuwenden, so dass der Rauch für eine nähere Untersuchung gesammelt werden konnte.

Ich habe dieses ausgeführt, indem ich ganz einfach Glasröhren, die mit einem Pfeifenkopfe, worin angezündeter Tabak sich befand, in Verbindung gesetzt waren, in den Aspirator hineinleitete, jedoch auf die Art, dass für einige Versuche der Rauch durch eine Kaliauflösung, für andere durch verdünnte Schwefelsäure, und wieder für andere durch ein langes, ziemlich geräumiges, mit Glassplittern gefülltes und beständig gut abgekühltes Glasrohr geleitet wurde. Auf diese Art kann man leicht das, was vom Rauche sich verdichten lässt, ansammeln, wenn man denselben nicht von einer Flüssigkeit will einsaugen

lassen. Das Verdichtete setzt sich in Menge als eine braune theerartige Masse auf und zwischen den Glasscherben ab.

Obgleich ich auf diese Art die Producte in hinlänglicher Menge erhalten habe, welche beim gewöhnlichen Tabakrauchen sich erzeugen, so sieht man doch leicht ein, dass man die Producte, welche bei einer trocknen Destillation entstehen, in noch grösserer Menge sich verschaffen kann. Mit Rücksicht darauf, dass diese letzteren im Wesentlichen mit den Producten des gewöhnlichen Rauchens einerlei sein müssen, weil bei diesem der verbrennende Tabak beständig eine Zersetzung eines andern Theiles Tabak bewirken muss, habe ich ebenfalls und ganz besonders über die Producte der trocknen Destillation des Tabaks Untersuchungen angestellt.

Um diese leicht in bedeutender Menge zu erhalten, habe ich jedes Mal mehrere Pfund Tabak in den bekannten eisernen Quecksilberflaschen der Destillation unterworfen, bei welcher die Verdichtung der flüchtigen Producte mit Hülfe eines guten Kühlapparates bewerkstelligt wurde; doch verband ich mit der tubulirten Vorlage noch ein Glasrohr, welches Glasscherben enthielt und worin, trotz der sehr sorgfältigen Abkühlung, eine nicht unbedeutende Menge jener theerartigen Masse sich ansammelte.

Bei der trocknen Destillation erhält man, wenn man die Hitze allmählig bis zum Glühen des Residuums steigen lässt, ausser einer grossen Menge der gewöhnlichen eigentlichen Gasarten, ein Destillat, welches aus einer röthlich-braunen wässerigen Flüssigkeit und aus einer schwarzbraunen theerartigen oder vielleicht besser fettartigen Masse besteht. Unterwirft man die letztere, nachdem man sie durch Filtriren von der wässerigen Flüssigkeit getrennt hat, einer Destillation, indem man ein wenig Wasser hinzusetzt, so zeigt sich in der Vorlage in nicht unbedeutender Menge ein hellgelbes, auf dem zugleich mit übergehenden Wasser schwimmendes, stark und eigenthümlich riechendes Oel. Das mit überdestillirte Wasser ist reich an Ammoniak, welches mit Kohlensäure und einer andern Säure verbunden ist.

Unterwirft man darauf das Residuum dieser Destillation auf's Neue einer Destillation mit Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, so erhält man etwas von einem andern dunkelbrau-

nen Oele, welches gleichfalls leichter ist als Wasser, aber einen ganz andern und weit unangenehmeren Geruch besitzt, und das jetzt mit übergehende Wasser ist sauer.

Das Residuum ist jetzt eine schwarze, spröde, harzähnliche Masse, welche, im feingeriebenen Zustande mit heissem Wasser behandelt, so lange dasselbe noch sauer wird und eine bräunliche Farbe annimmt, und darauf wieder getrocknet, bei Behandlung mit Alkohol eine stark gefärbte dunkelbraune Auflösung giebt, aber zugleich eine grosse Menge von einem schwarzbraunen, in Alkohol unauflöslichen Körper hinterlässt. — Das vom Alkohol Aufgelöste scheidet sich bei der Verflüchtigung des Alkohols als eine braune Masse aus, welche nicht durch eine Wärme, die man bis zum Beginn einer deutlichen Zersetzung steigen lässt, in einen spröden Zustand versetzt werden kann, sondern beständig pechähnlich bleibt und wahrscheinlich eine Verbindung ist von einem harzähnlichen mit einem sehr schwerflüchtigen ölartigen Körper, welcher letztere vielleicht die Ursache ist, dass der erstere sich in Alkohol nicht auflöst.

Aus dem nach der Behandlung mit Alkohol getrockneten Rückstande zieht Aceton viel aus und liefert gleichfalls eine dunkelbraune Auflösung, welche jedoch beim Eindampfen eine in Aceton schwerlösliche Substanz ausscheidet, die anfangs braun ist, aber nach wiederholter Auflösung in kleinen Mengen heissen Acetons während des Abkühlens mit grauer Farbe und fettartiger Beschaffenheit sich ausscheidet. Denselben Stoff erhält man noch leichter, wenn man jenen Rückstand mit Aceton kocht und die heiss filtrirte Auflösung abkühlen lässt. Er verhält sich im gut gereinigten Zustande, wie man ihn am leichtesten erhält, wenn man ihn zuletzt in heissem Aether auflöst und die Auflösung wieder kalt werden lässt, ganz wie Paraffin. — Die braune Substanz, welche den grössten Theil ausmacht, ist wahrscheinlich eine Mischung von mehr oder weniger verschiedenen, aber doch nahe verwandten harzähnlichen Körpern.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt dieses harzähnliche, mit Aceton behandelte und darauf durch Wärme getrocknete Residuum gegen concentrirte Salpetersäure wegen der ausserordentlichen Gewalt, mit welcher die letztere auf dasselbe ein-

wirkt. Nämlich kurze Zeit, nachdem man ein wenig von derselben hinzugesetzt hat, tritt eine besonders lebhafte Verbrennung überall in der ganzen Masse ein. Die Substanz enthält Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff; da dieselbe jedoch gewiss ein gemischter Körper ist, so habe ich nicht die Zeit daran wenden wollen, ihn quantitativ zu analysiren. — Merkwürdig ist es übrigens, dass weder braunes Bleioxyd, noch auch die Chromsäure einigermaassen stark darauf einwirken. Nach der Verbrennung mit Salpetersäure bleibt eine graubraune zähe Masse zurück.

Der wässerige Theil des ursprünglichen Destillates vom Tabak, welcher nach dem Filtriren ziemlich klar ist und eine röthlich-braune Farbe besitzt, giebt bei seiner Destillation nur eine geringe Menge eines Oels, welches dieselben Eigenschaften hat wie das zuerst erwähnte. Setzt man die Destillation fort, nachdem man etwas verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt hat, so erhält man nur allein ein wässeriges, stark saures Destillat. Diese Flüssigkeit ist, wie ich gefunden habe, — merkwürdig genug — im Wesentlichen eine Auflösung von *Buttersäure*.

Der Geruch, welcher bekanntlich dieser Säure so eigenthümlich ist, verräth dieselbe hier nicht sogleich, weil er zu sehr in der verdünnten Auflösung von dem Geruche einer Spur des mit eingemengten Oels verdrängt wird, und nur bei einer nähern Untersuchung zeigte sich dieser charakteristische Geruch auch hier.

Als ich nämlich jenes Destillat mit kaustischem Kali sättigte und die Auflösung eindampfte, löste sich bei Behandlung der eingetrockneten Masse mit Alkohol der grösste Theil derselben wieder auf, und jetzt, nachdem ich diese Auflösung wiederum zur Trockenheit abgedampft hatte, erhielt ich ein Salz, welches, mit Phosphorsäure behandelt, deutlich den Geruch nach Buttersäure zeigte. Bei der Erhitzung, nach Zusatz dieser Säure, schied sich die Buttersäure in ihrer ölartigen Beschaffenheit aus und bei der Destillation des Salzes mit Phosphorsäure ging die Buttersäure theils ölartig, theils als eine wässerige gesättigte Auflösung über.

Ich neutralisirte jetzt das letztere Destillat, so wie auch eine andere Portion, welche aus dem ursprünglichen, durch De-

stillation des rohen wässerigen Productes erhaltenen Destillat ausgeschieden war, mit Baryterde. Durch hinreichendes Eindampfen erhielt ich aus beiden Portionen ein krystallisirtes Salz, welches auf alle Art sich wie buttersaure Baryterde verhielt, namentlich rücksichtlich der diesem Salze durchaus eigenthümlichen Bewegung auf der Oberfläche des Wassers, während es sich darin auflöst.

Die wässerige alkalische Flüssigkeit, welche mit dem in bedeutender Menge bei der Destillation der fettartigen Substanz sich bildenden Oele übergeht und ebenfalls mit der weit geringern Menge Oel bei der Destillation des rohen wässerigen Productes, enthält, ausser kohlensaurem, auch buttersaures Ammoniak; auch enthält, wie man leicht voraussehen wird, die wässerige Flüssigkeit, welche man bei der fortgesetzten Destillation des Residuums von der fettartigen Masse mit Schwefelsäure gewinnt, ebenfalls Buttersäure.

So weit mir bekannt ist, haben wir in den angeführten Thatsachen den ersten eigentlichen Beweis für die Bildung der Buttersäure bei der Zersetzung der Körper durch die Wärme. Vielleicht wird man später dieselbe auch bei anderen Körpern unter den Producten ihrer trocknen Destillation auffinden.

Ich muss zunächst von einer Reaction bei der Buttersäure sprechen, welche weder von Chevreul, noch von anderen Chemikern deutlich beschrieben ist, einer Reaction, welche anfangs mich beinahe zu unrichtigen Annahmen verleitet hätte; die buttersauren Salze geben nämlich, bei Anwendung einer nicht sehr verdünnten Auflösung, mit Kupferchlorid einen grünen Niederschlag.

Da dieses Verhalten sich bei den Salzen der auf die angeführte Art erhaltenen Säure zeigte, so untersuchte ich auch die Salze der Buttersäure, welche ich nach der wohlbekannten gewöhnlichen Methode dargestellt hatte; es zeigte sich bei denselben durchaus dasselbe Verhalten.

Ebendasselbe gilt auch von dem Verhalten gegen basisch-essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Silberoxyd, mit welchen die Salze sowohl der aus dem Tabak, wie auch der aus der Butter dargestellten Säure einen starken weissen Niederschlag hervorbringen.

Nur ist bei dem Silberniederschlage zu bemerken, dass

derselbe bei den Salzen der aus dem Tabak bereiteten Säure, wenn er in der Flüssigkeit erhitzt wird, sich schwärzt, jedoch bei Portionen von verschiedenen Präparaten ungleich stark. Vielleicht hat diess seinen Grund in der Gegenwart einer Spur von Ameisensäure oder eines andern Stoffes in abwechselnder Menge, aber ich fand ganz dasselbe Verhalten auch bei einer Buttersäure, welche aus Butter durch Zersetzung der Butterseife mittelst Schwefelsäure bereitet worden war. Auch mit dem salpetersauren Quecksilberoxydul geben die Salze sowohl der Säure aus dem Tabak, wie auch derjenigen aus der Butter einen starken weissen Niederschlag.

Die bei der trocknen Destillation sich bildenden Oele, die sogenannten Brandöle, sind im Allgemeinen nur noch oberflächlich bekannt, denn nur von sehr wenigen derselben kennt man die quantitative elementare Zusammensetzung. Unverdorben hat das Brandöl des Tabaks nicht in einigermaassen reinem Zustande erhalten, und unter allen den von ihm beschriebenen Producten der trocknen Destillation des Tabaks habe ich das von mir dargestellte Oel im gereinigten Zustande nicht wieder erkennen können.

Das bei der Destillation der fettähnlichen Masse mit Wasser erhaltene Oel habe ich gereinigt, zuerst dadurch, dass ich dasselbe mit Wasser mehrere Male zusammen schüttelte und es sodann zur völligen Abscheidung des Wassers über Chlorcalcium stehen liess, und ferner auch nach dem Filtriren durch zweimalige Rectification desselben. Bei der Rectification blieb stets ein wenig von einer braunen theerartigen Substanz zurück, doch bei der zweiten Rectification nur eine sehr geringe Menge; aber es gehört doch zu denjenigen Oelen, welche sich nicht vollkommen unverändert destilliren lassen. Zur Untersuchung nahm ich die bei der Rectification zuerst übergegangene Hälfte.

Gleich nach der Destillation besass dasselbe eine sehr hell gelbliche Farbe, und es scheint eigentlich farblos überzudestilliren; aber beim Hinstehen, selbst in gut zugepfropften Flaschen, nimmt es, jedoch wahrscheinlich durch Hinzukommen von etwas Luft, eine bräunliche und nach einigen Wochen sogar eine braune Farbe an. Es bleibt dabei vollkommen durchsichtig. Sein specif. Gewicht ist =0,870, sein Kochpunct unge-

fähr bei 195°. Es entzündet sich ziemlich leicht und verbrennt mit stark leuchtender, aber dabei auch stark russiger Flamme. Wasser löst so gut wie nichts von dem Oele auf; von Alkohol und Aether wird es in jedem Verhältnisse aufgenommen. Gegen die Reagenzfarben verhält es sich vollkommen indifferent. Jod löst es ruhig mit brauner Farbe auf. Trocknes Salzsäuregas absorbirt es, aber nicht in grosser Menge; es wird dabei etwas dickflüssig und nimmt eine lebhafte bräunlich-rothe Farbe an; durch Zusatz von Ammoniak wird die ursprüngliche hellgelbe Farbe wieder hergestellt.

Eine Elementaranalyse dieses Oels hat gezeigt, dass dasselbe auf die angeführte Weise in ziemlich reinem Zustande sich darstellen lässt, was bei dieser Art von Körpern nicht häufig ist, da sie so oft Verbindungen nahe verwandter Stoffe sind, die nur schwierig getrennt erhalten werden können.

Da dieses Oel auf der einen Seite nicht zu den sehr flüchtigen Substanzen gehört und daher recht gut auf die gewöhnliche Art ohne merklichen Verlust abgewogen werden kann, und auf der andern Seite in erhöhter Temperatur nicht vollkommen unverändert sich verflüchtigt und deshalb bei der Analyse nicht gut auf die gewöhnliche Weise in einer kleinen Glaskugel behandelt werden kann, weil diese inwendig mit einer unverbrannten harzigen Haut überzogen bleiben würde, — so wählte ich bei der Analyse folgendes Verfahren: Ich bestimmte das Gewicht einer kleinen Menge des Oels in einer Flasche, worin ein sehr spitz ausgezogener Trichter sich befand, tröpfelte darauf das Oel aus der Flasche in die mit einer Mischung von geglühtem Kupferoxyd und chromsaurem Bleioxyd ungefähr zur Hälfte gefüllte Verbrennungsröhre und wog endlich wiederum die Flasche mit dem Trichter, auf welche Art ich also mit vollkommener Genauigkeit eine ganze bestimmte Menge Oel zur Verbrennung mir verschaffte. Die darauf mit ausgeglühtem Oxyd angefüllte Röhre wurde nun auf die gewöhnliche Art mit den Apparaten zum Ansammeln des Wassers und der Kohlensäure verbunden und darauf die Verbrennung wie gewöhnlich ausgeführt.

0,594 Gr. Oel gaben 1,552 Gr. Kohlensäure und 0,6425 Gr. Wasser; dieses giebt für 100 Theile Oel 71,255 Th. Kohlenstoff und 12,012 Th. Wasserstoff und folglich 16,733

Th. Sauerstoff. Bei einer andern Verbrennung mit 0,396 Gr. Oel erhielt ich hiermit übereinstimmende Resultate.

Berechnet man jetzt das Verhältniss der Atomenzahl für diese einzelnen Elemente, so erhält man es sehr nahe in folgenden Zahlen: 11 Atome Kohlenstoff, 22 At. Wasserstoff, 2 At. Sauerstoff; und wenn also die Zusammensetzung dieses Brandöls folgendermaassen angenommen wird:

$$
\begin{aligned}
11\ C &= 825,000 \\
22\ H &= 137,256 \\
2\ O &= 200,000 \\
\hline
& \quad 1162,
\end{aligned}
$$

so giebt die Berechnung für 100 Theile desselben:

$$
\begin{aligned}
C &= 71,000 \\
H &= 11,791 \\
O &= 17,209 \\
\hline
& \quad 100,000,
\end{aligned}
$$

was, wie man sieht, sehr gut mit den durch die Analyse gefundenen Zahlen übereinstimmt.

Wir haben also in diesem Oele das so häufig vorkommende Verhältniss zwischen der Anzahl der Kohlenstoff- und der Wasserstoffatome, nämlich 1 zu 2, ebendasselbe wie in dem ölbildenden Gase, oder dem Elayl, aber dieses zusammengesetzte Radical ist hier mit 11 multiplicirt.

Jedoch muss ich bemerken, dass die Resultate etwas weniger genau sind, als sie zu sein scheinen; denn jenes Oel ist nicht frei von einem stickstoffhaltigen Körper. Die Menge an Stickstoff, welche ich durch einen besondern Versuch fand, betrug ungefähr 3 p. C.

Ausser den schon oben angeführten Versuchen hinsichtlich des Verhaltens dieser Substanz zu anderen Stoffen habe ich noch folgende angestellt.

Natrium, zu dem Tabak-Brandöl gesetzt, scheint bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf einzuwirken; Kalium dagegen wirkt sogleich, aber bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam. Wird es dagegen erwärmt, so wirken beide Metalle ziemlich lebhaft ein. Das Oel wird dadurch zu einer braunrothen dickflüssigen Masse verändert, welche bei der Destillation ein eben nicht leicht flüchtiges hellgelbes Oel giebt,

welches einen aromatischen, starken, eben nicht unangenehmen Geruch besitzt; es bleibt als Rückstand eine pechartige Masse.

Am merkwürdigsten ist sein Verhalten zum Kalihydrat. Hält man es nämlich mit Kalihydrat nach Zusatz von weniger Wasser, als zu dessen völliger Auflösung hinreichend ist, 5 bis 6 Stunden im Kochen in einem langhalsigen Kolben, mit welchem eine mit einer Kugel versehene Destillationsröhre verbunden, deren Kugel mit Eis umgeben ist, so erhält man zuletzt ein gelbes Oel, welches eben so wie das zum Versuche angewandte Oel leichter ist als Wasser, aber einen ganz andern, weit weniger unangenehmen Geruch besitzt. Dieses ist noch weniger flüchtig als das ursprüngliche Brandöl, denn sein Kochpunct liegt bei 220°. Kalium erhält sich darin, selbst geschmolzen, vollkommen glänzend.

Verdünnt man darauf den alkalischen Rückstand, entfernt durch Filtriren den ausgeschiedenen kohligen Stoff, neutralisirt die Flüssigkeit mit Schwefelsäure, dampft ab und behandelt die eingetrocknete Masse mit Alkohol, treibt darauf den Alkohol wieder fort, so erhält man ein Salz, welches in jeder Hinsicht sich wie buttersaures Kali verhält. Zum Ueberflusse habe ich eine Portion Buttersäure mit Phosphorsäure abgeschieden und überdestillirt.

Hieraus kann man nun wohl nicht schliessen, dass jenes Brandöl eine Verbindung ist von Buttersäure mit einem andern Körper, denn es ist sehr möglich, ja sogar wohl wahrscheinlich, dass Wasser hier zu gleicher Zeit mit einwirkt, sondern das Angeführte lehrt unzweifelhaft, dass es eine bestimmte Verbindung von diesem Brandöl und der Buttersäure giebt.

Bei einer ähnlichen Behandlung des Oels mit Baryterdehydrat erhält man eine weit geringere Menge von Buttersäure, und mit einer alkoholischen Kalilösung erhält man durchaus keine Spur dieser Säure, ein Umstand, der folglich dafür spricht, dass Wasser bei der Bildung desselben mittelst Kalihydrat mit einwirkt.

Bei jener Behandlung mit Kali zeigt sich ein, freilich nicht besonders starker Geruch nach Ammoniak. Eine Untersuchung über die Zusammensetzung des durch Behandlung mit Kali erhaltenen Oels gab für 100 Theile desselben 79,896 Th. Kohlenstoff, 10,015 Th. Wasserstoff und 10,089 Th. Sauerstoff;

aber obgleich dasselbe durch langes Kochen mit 3 Portionen Kali dargestellt worden war, so kann man dennoch daran zweifeln, ob die Substanz hinlänglich rein war, und ich lege daher kein grosses Gewicht auf jene Resultate; die gefundene procentische Elementarzusammensetzung stimmt einigermaassen mit 21 At. Kohlenstoff, 32 At. Wasserstoff und 2 At. Sauerstoff.

Das dunkelbraune, unangenehm riechende Oel, welches bei der Destillation des pechartigen Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure übergeht, reagirt sauer, selbst wenn es mit Wasser abgewaschen worden ist. Bei der Destillation mit Kalilauge bildete sich ein gelblich-weisses, etwas dickflüssiges, ganz anders riechendes Oel; das Residuum enthielt keine Buttersäure; übrigens fand ich hierbei weiter nichts Besonderes, was mir Aufmerksamkeit zu verdienen schien.

Was nun die Producte betrifft, welche man beim Tabakrauchen erhält, so will ich mich hier nur bei denjenigen aufhalten, welche man in verdünnter Schwefelsäure, ferner die man in mässig verdünnter Kalilauge auffangen kann, wenn der Rauch in eine von diesen Flüssigkeiten, jede für sich, geleitet wird, und endlich noch die Substanzen anführen, welche sich in der mit Glasscherben angefüllten, gut abgekühlten Glasröhre absetzen.

In der verdünnten Schwefelsäure scheidet sich beim Durchströmen des Tabaksrauches ein gelbgrauer, schlammiger Körper aus, welcher, auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen, an der Luft sehr schnell eine braunrothe Farbe annimmt. Nach dem Trocknen ist er pulverförmig, unlöslich nicht allein in Wasser, Alkohol und Aether, sondern selbst in Kalilauge und verdünnten Säuren. Er hat keinen Geruch; bis zu einem gewissen Punct erhitzt, verkohlt er sich.

Derselbe Körper kommt in dem an buttersaurem Ammoniak reichen Wasser vor, welches man bei der trocknen Destillation des Tabaks erhält, und scheidet sich hier beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure aus; vielleicht bildet er, ehe er die wahrscheinlich oxydirende Einwirkung der Luft erlitten hat, eine in Wasser auflösliche Verbindung mit Ammoniak. Aber immer habe ich nur sehr geringe Quantitäten dieser Substanz erhalten und deswegen dieselbe nicht einer nähern Untersuchung unterwerfen können.

Die Kalilauge, durch die man den Tabaksrauch in hinreichender Menge hat gehen lassen, enthält ausser Brandöl, Brandharz, Ammoniak, Kohlensäure und ein wenig Essigsäure, auch noch, und zwar in bedeutender Menge, Buttersäure.

Ich habe mich hiervon auf folgende Art überzeugt. Ich neutralisirte die Flüssigkeit genau mit Schwefelsäure und verdampfte ungefähr ein Drittel der Flüssigkeit, wobei sich eine Portion einer theerartigen Masse abschied. Ich entfernte diese durch Abfiltriren und trocknete das Filtrat jetzt vorsichtig vollständig ein. Ich behandelte darauf die eingetrocknete Masse mit Alkohol, worin ein grosser Theil derselben sich auflöste; ich vertrieb nun den Alkohol und untersuchte jetzt die übrigbleibende Salzmasse. Dieselbe gab mit Schwefelsäure, besonders bei einiger Erwärmung, einen starken Geruch nach Buttersäure, jedoch ein wenig vermischt mit dem Geruche nach Essigsäure; eine verdünnte wässerige Auflösung jener Salzmasse verhielt sich gegen basisch-essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul und Kupferchlorid ganz auf die Art, wie oben angeführt worden ist. Ich zog zur Einsaugung des Tabaksrauches die Kalilauge dem Barytwasser vor, weil bei Anwendung des letztern die Röhre häufig durch die sich ausscheidende kohlensaure Baryterde verstopft wird.

Es ist also bewiesen, dass buttersaures Ammoniak ein Hauptbestandtheil des Tabaksrauches ist, obgleich das Brandöl in gewisser Hinsicht vielleicht der wirksamste in demselben ist.

Dieses Oel erhält man bei dem eigentlichen Rauchen am bequemsten dadurch, dass man den Rauch durch die erwähnte, mit Glasscherben angefüllte und während der Operation gut abgekühlte Röhre strömen lässt. Es bildet sich dann zuletzt ein dicker Ueberzug einer theerartigen braunen Masse mit dem bekannten Geruche des sogenannten Tabakssaftes. Schüttet man darauf die Scherben in eine Flasche mit weiter Oeffnung, spült die Röhre mit Aether aus und giesst diesen, indem man noch mehr Aether hinzufügt, in die Flasche, so erhält man nach einiger Zeit, besonders durch wiederholtes Umschütteln, bald eine stark gefärbte dunkelbraune Auflösung. Beim Filtriren derselben bleibt, wenn nicht zu viel Aether zugesetzt worden ist, ein braungrauer Körper auf dem Filter zurück, welcher sich zum

Theil in einer kleinen Menge heissen Aethers auflöst und sich beim Abkühlen mit einer bräunlich-weissen Farbe wieder ausscheidet. Dieser Körper verhält sich ganz wie Paraffin. — Das, was ungelöst bleibt, ist wahrscheinlich eine Mengung von buttersaurem, essigsaurem und kohlensaurem Ammoniak.

Bei dem Austreiben des Aethers aus der braunen klaren Auflösung bleibt zuletzt eine braune theerartige Masse zurück. Diese giebt bei der Destillation mit Wasser Brandöl und jenes pechartige Residuum.

Die Bestandtheile des Tabaksrauches, so wie der bei der trocknen Destillation des Tabaks erhaltenen Producte, sind folglich: ein eigenthümliches Brandöl, Buttersäure, Kohlensäure, Ammoniak, Paraffin, Brandharz und ausserdem Wasser, so wie wahrscheinlich etwas Essigsäure, mehr oder weniger Kohlenoxyd- und Kohlenwasserstoffgas. Es verdient bemerkt zu werden, dass Kreosot sich hierbei durchaus nicht bildet; aus diesem Grunde vielleicht ist der Tabaksrauch weit weniger scharf, namentlich die Augen weit weniger angreifend als der Holzrauch.

Zum Rauchen habe ich besonders Portorico-Tabak angewandt, für die trockne Destillation dagegen den wohlfeilen Bischof Nr. 2.

Wie bekannt ist der Geschmack verschiedener Sorten Tabak, zumal beim Rauchen desselben, sehr verschieden und mannigfaltig. Es könnte deswegen wohl eine Art von Interesse haben, die Producte der trocknen Destillation oder des Rauchens verschiedener Sorten Tabak zu untersuchen. Jedoch kann man kaum sonderlich lehrreiche Resultate von einer solchen vergleichenden Untersuchung erwarten, weil hier, wie in so vielen anderen Fällen, die Quantitäten eines Stoffes, welche hinsichtlich des Geruches und Geschmackes von bedeutendem Einflusse sind, wahrscheinlich durch eigentlich chemische Operationen und Reactionen nicht deutlich würden nachgewiesen werden können.

Von weit grösserer Bedeutung ist es offenbar, eine gründliche Untersuchung anzustellen über die ursprünglichen Bestandtheile der Tabaksblätter, um demnächst auch zu erfahren, ob einige derselben für sich allein, oder ob vielleicht nur gewisse derselben in Verbindung mit einander durch eine Um-

wandlung vermittelst der Wärme das Hervortreten der Buttersäure verursachen. Auch beabsichtige ich, bei Gelegenheit zu versuchen, eine solche Arbeit auszuführen.

LXI.

Ueber die Anwendung des Sulfhydrometers.

Von

A. DUPASQUIER.

(Compt. rend. T. XVI. Nr. 23.)

In meiner frühern Abhandlung über die quantitative Bestimmung des Schwefels in den Mineralwässern mit Hülfe des Jods und des Instrumentes, welches ich *Sulfhydrometer* genannt habe, habe ich mich nur darauf beschränkt, auf eine genaue und leichte Weise die Quantität des in diesen Wässern enthaltenen Schwefels zu bestimmen, wenn derselbe an ein Alkali gebunden war oder in dem Zustande der Schwefelwasserstoffsäure sich befand. Die ganze Schwierigkeit bei dieser Analyse bestand dabei nur in Folgendem: ich überliess es dem Experimentator, secundäre Mittel anzuwenden, um eine dieser Verbindungen abzuscheiden, und dann die andere für sich allein durch das Sulfhydrometer zu bestimmen, welches dann sehr leicht die jeder von beiden Schwefelverbindungen zukommenden Quantitäten angeben musste.

In dieser erstern Abhandlung, welche der Gegenstand zweier günstiger Berichte gewesen ist, einmal bei der königlichen Academie der Wissenschaften durch die Herren Dumas und Pelouze, das andere Mal bei der königlichen Academie der Medicin durch die Herren Rayer, Thillaye und O. Henry, — habe ich schon vorausgesehen, dass man mir einwerfen würde, dass das Jod auf die unterschwefligsauren Verbindungen einwirke, welche sich in einigen Wässern vorfinden könnten, zugleich mit dem Schwefelwasserstoff und den alkalischen Schwefelmetallen; aber ich habe wenig Gewicht auf diesen Einwurf gelegt, aus dem Grunde, weil die Existenz einer oder mehrerer unterschwefligsaurer Verbindungen in den Schwefelwässern nur zu den grössten Ausnahmen gehört und weil man denselben nur in denjenigen Wässern begegnet, wel-

che durch eine längere oder kürzere Berührung mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft ihre Natur gänzlich verändert haben.

Ganz vor Kurzem hat man behauptet, dass das Sulfhydrometer nicht für alle Fälle bei der Analyse der Schwefelwässer anwendbar sei. Es kann indessen nicht unbekannt sein, dass O. Henry in seinem *Bericht an die königliche Academie der Medicin* Mittel angegeben hat, um für sich allein, und zwar immer durch Anwendung der Jodauflösung, den Schwefel der Schwefelmetalle, den der Schwefelwasserstoffsäure und den der unterschwefligsauren Verbindungen zu bestimmen.

Was mich betrifft, so bin ich beschäftigt gewesen mit dem Aufsuchen und Prüfen dieser Mittel zur Vervollständigung der Methode, und es ist mir gelungen, solche zu finden, welche der Methode der Anwendung des Sulfhydrometers ganz ihre ursprüngliche Einfachheit bewahren, ohne in irgend einer Hinsicht ihre Genauigkeit zu vermindern. In dieser Abhandlung werde ich allein über die Art und Weise mich auslassen, wie man mittelst des Sulfhydrometers den Schwefel der unterschwefligsauren Salze bestimmen kann.

Das Mittel, welches von O. Henry für diese isolirte Bestimmung des Schwefels in den unterschwefligsauren Verbindungen vorgeschlagen wurde, bestand darin, dass man eine bestimmte Quantität des zur Analyse angewandten Schwefelwassers zum Kochen brachte, nachdem man vorher doppeltkohlensaures Natron hinzugefügt hatte. Durch das Kochen wird die freie Schwefelwasserstoffsäure ausgetrieben, und die Kohlensäure, welche sich bei der Zersetzung des doppelt-kohlensauren Kali's durch die Wärme entwickelt, zersetzt das oder die alkalischen Schwefelmetalle, deren Schwefel zu gleicher Zeit als Schwefelwasserstoff verflüchtigt wird. Wenn das so behandelte Wasser durch ammoniakalisches salpetersaures Silberoxyd nicht mehr schwarz gefällt wird, dann setzt man die Jodlösung hinzu, welche den Schwefel der unterschwefligsauren Salze für sich allein der Menge nach anzeigt.

Dieses Mittel ist sicherlich hinreichend, um dem ganzen Einwurfe wegen der Anwendung des Sulfhydrometers zuvorzukommen, es ist nur etwas langsam und in seiner praktischen Anwendung ein wenig complicirt. Dasjenige, welches ich mittheilen will, hat den Vortheil vollkommener Genauigkeit zugleich

und der Fähigkeit, die Analyse mittelst des Sulfhydrometers auf keine Weise zu compliciren; man kann es leicht auf Reisen anwenden, denn es ist weder Feuer, noch ein chemischer Apparat dazu erforderlich.

Diese Methode zerfällt in zwei Theile:

1) Sulfhydrometrische Bestimmung der ganzen Menge Schwefel, welche im Schwefelwasserstoff, den alkalischen Schwefelmetallen und den unterschwefligsauren Verbindungen enthalten ist;

2) Abscheidung des Schwefels der Schwefelwasserstoffsäure und der Schwefelmetalle; Bestimmung des Schwefels der unterschwefligsauren Verbindungen für sich allein.

Erster Theil.

Die sulfhydrometrische Bestimmung der ganzen im Wasser enthaltenen Schwefelmenge wird so ausgeführt, wie ich es schon angeführt habe, indem man mit $\frac{1}{4}$ Litre operirt, wenn das Wasser sehr schwefelhaltig ist, oder, mit 1 Litre, wenn nur wenig darin vorhanden ist. Die gefundene Anzahl von sulfhydrometrischen Graden, oder, was dasselbe ist, die Menge des angewandten Jods, giebt genau diejenige des Schwefels an, wenn in dem Wasser nur Schwefelmetalle und Schwefelwasserstoff sich befinden. Wenn zu gleicher Zeit ein oder mehrere unterschwefligsaure Salze in demselben existiren, so absorbiren diese auch eine bestimmte Menge Jod und zersetzen sich dabei. Um den Fehler, welcher daraus entspringen kann, zu corrigiren, schreitet man zu dem zweiten Theile der Analyse.

In dieser erstern Operation beschränkt man sich also darauf, den sulfhydrometrischen Grad oder die Menge des angewandten Jods kennen zu lernen.

Zweiter Theil.

Diese zweite Operation besteht darin, dass man eine neue Quantität vom Mineralwasser abmisst und neutrales schwefelsaures Zinkoxyd hinzusetzt, so lange, bis der Schwefel aus dem Schwefelwasserstoff und den Schwefelmetallen vollständig gefällt ist; darauf filtrirt man und bestimmt endlich durch die Jodlösung den in der filtrirten Flüssigkeit noch übrig gebliebenen Schwefel der unterschwefligsauren Salze. Diese Operation ist sehr schnell und sehr leicht auszuführen, sie erfordert

keine besondere Vorsicht. Man kann ohne Furcht bei der Berührung mit der Luft operiren, denn der Sauerstoff wirkt nicht auf die unterschwefligsauren Verbindungen, wovon ich mich dadurch überzeugt habe, dass ich während mehrerer Tage eine schwache Auflösung mit unterschwefligsaurem Natron der Berührung mit der Luft aussetzte; nach dieser langen Berührung zeigte das Sulfhydrometer denselben Grad wie vor dem Versuche *).

Auf folgende Art muss man übrigens bei solchen Untersuchungen der Mineralwässer verfahren:

Man nimmt eine neue Quantität des Mineralwassers, derjenigen gleich, welche bei der erstern Operation angewandt wurde; man fügt das neutrale schwefelsaure Zinkoxyd hinzu, entweder im gepulverten Zustande, oder als Auflösung, um auf diese Art allen Schwefel der alkalischen Schwefelmetalle und der Schwefelwasserstoffsäure zu fällen; es bildet sich nämlich Schwefelzink, welches präcipitirt, und wenn man einen Ueberschuss des schwefelsauren Salzes zugesetzt hat, so hat auch dieses keinen nachtheiligen Einfluss, denn das Jod wirkt nicht auf dieses Salz, sondern nur auf den letzten Rest des ursprünglich in dem Mineralwasser vorhanden gewesenen Schwefels. Um sich zu überzeugen, dass man das schwefelsaure Zinkoxyd im Ueberschusse angewandt hat und dass aller Schwefel der Schwefelmetalle und der Schwefelwasserstoffsäure als Schwefelzink gefällt worden ist, rührt man die Flüssigkeit mit einer Glasröhre um und benetzt mit dem äussersten Ende dieser Röhre ein weisses, mit essigsaurem Bleioxyd getränktes Papier. Wenn noch nicht Alles von diesen Schwefelverbindungen des Mineralwassers zersetzt ist, so wird das Papier des essigsauren Bleioxyds bei der Berührung mit der Flüssigkeit mehr oder weniger braun. Wenn es im Gegentheile völlig seine weisse Farbe beibehält, so ist diess ein Beweis, dass keine Spur von Schwefel mehr in der Flüssigkeit vorhanden ist, weder im Zustande von Schwefelwasserstoff, noch in dem Zustande eines Schwefelmetalles.

Man muss die Flüssigkeit filtriren, um das Schwefelzink von

---

*) Die Berührung mit der Luft hatte nicht allein den sulfhydrometrischen Grad nicht erniedrigt, sondern ihn sogar ein wenig erhöht, weil nämlich die Flüssigkeit durch ihre theilweise Verdampfung ein wenig concentrirt worden war.

derselben zu trennen. Diese Vorsicht ist unumgänglich nothwendig, denn ich habe gefunden, dass das Jod auf das wasserhaltige Schwefelzink, welches in der Flüssigkeit suspendirt ist, wirkt wie auf die aufgelösten alkalischen Schwefelmetalle *). Nach dem Filtriren wäscht man das Filter mit ein wenig gewöhnlichem Wasser aus und behandelt dann die gesammte Flüssigkeit mit der Jodlösung.

In der filtrirten Flüssigkeit ist keine Spur von Schwefel mehr im Zustande eines Schwefelmetalles oder von Schwefelwasserstoffsäure vorhanden, aber die ganze Menge der unterschwefligsauren Salze, welche in dem Mineralwasser aufgelöst waren, ehe man dasselbe mit dem schwefelsauren Zinkoxyd behandelte, befindet sich noch unverändert darin.

Durch den folgenden, mehrere Male wiederholten Versuch habe ich mich von der Genauigkeit dieser Methode überzeugt. Ich untersuchte durch das Sulfhydrometer eine bestimmte Menge ($\frac{1}{4}$ Ltr. z. B.) einer sehr verdünnten Auflösung von unterschwefligsaurem Natron; dann, nachdem ich seinen sulfhydrometrischen Grad erfahren hatte, nahm ich ein gleiches Maass von demselben und vermischte es mit einem Maass einer gleichfalls untersuchten schwachen Auflösung von Schwefelwasserstoffsäure und endlich mit einer eben so bestimmten Auflösung von Schwefelnatrium. Diese Mischung, mit der Jodlösung behandelt, gab mir einen Grad an, welcher genau gleich der durch Addition jener drei einzelnen Zahlen sich ergebenden Summe war, wie in dem folgenden Beispiele:

$\left.\begin{array}{lll}\frac{1}{4}\text{ Litre} & \text{unterschwefligsaures Natron} & = 4{,}5^\circ \\ \frac{1}{4}\ \ - & \text{Schwefelwasserstoff} & = 7{,}4^\circ \\ \frac{1}{4}\ \ - & \text{Schwefelnatrium} & = 6{,}1^\circ\end{array}\right\} = \frac{3}{4}$ Litre Mischung $= 18^\circ$ **).

Nach diesem allgemeinen Versuche machte ich eine ähnliche Mischung und fügte schwefelsaures Zinkoxyd im Ueberschusse hinzu, um den Schwefel aus der Schwefelwasserstoffsäure und den des Schwefelnatriums vollständig zu fällen.

Als die Abscheidung des Schwefelzinks durch Filtration bewerkstelligt war, fand ich durch den sulfhydrometrischen Versuch nur noch den Grad angegeben, welcher $\frac{1}{4}$ Litre der Auflösung des unterschwefligsauren Natrons entsprach. Beispiel:

---

*) Man kann diese Bemerkung benutzen bei der Bestimmung von metallischen Auflösungen, da das Metall sich anfangs in dem Zustande eines Schwefelmetalles niederschlägt.

**) Jeder Grad entspricht 1 Centigr. Jod und jedes Zehntheil eines Grades 1 Milligr.

$\frac{1}{4}$ Litre unterschwefligsaures Natron $= 4,5°$ ⎫
$\frac{1}{4}$ - Schwefelwasserstoff $= 7,4°$ ⎬ $= \frac{3}{4}$ Litre $= 18°$.
$\frac{1}{4}$ - Schwefelnatrium $= 6,1°$ ⎭

Nach Hinzufügung des schwefelsauren Zinkoxyds und Abscheidung des Schwefelmetalles:

$\frac{1}{4}$ Litre unterschwefligsaures Natron $= 4,5°$ ⎫
$\frac{1}{4}$ - Schwefelnatrium $= 0°$ ⎬ $= \frac{3}{4}$ Litre $= 4,5°$ *).
$\frac{1}{4}$ - Schwefelwasserstoff $= 0°$ ⎭

Kurz zusammengefasst, ergiebt sich also Folgendes:

Wenn durch die Jodlösung bei Anwendung des Sulfhydrometers der in 1 Maass ($\frac{1}{4}$ od. 1 Ltr.) des mineralischen Schwefelwassers enthaltene Schwefel bestimmt ist, so kann man sich davon überzeugen, ob das Wasser ein unterschwefligsaures Salz enthält und wie gross die Menge desselben ist, wenn man ein gleiches Maass dieses Wassers mit einem Ueberschusse von neutralem schwefelsaurem Zinkoxyd behandelt, das Schwefelzink, welches sich bildet, abfiltrirt und endlich die filtrirte Flüssigkeit mit der Jodlösung untersucht. Wenn diese Flüssigkeit, nachdem man Amylon hinzugefügt hat, beim Zusatz eines einzigen Tropfens der Jodlösung blau wird, so enthält das Wasser kein unterschwefligsaures Salz. Wenn die Flüssigkeit im Gegentheile eine gewisse Menge (z. B. $1\frac{4}{10}$ sulfhydrometrische Grade) von der Jodlösung absorbirt, dann enthält das Wasser eine der Quantität des angewandten Jods entsprechende Menge einer unterschwefligsauren Verbindung. In diesem letztern Falle muss man von dem Grade, welchen das ursprüngliche Mineralwasser gezeigt hat, den durch die unterschwefligsaure Verbindung angegebenen Grad abziehen und darauf die Menge dieses Salzes berechnen nach der Quantität Jod, welche es für sich allein absorbirt hat; man wird also bei der Anwendung dieser Methode haben:

1) die Bestimmung des Schwefels in dem Zustande des Schwefelmetalles und in der Schwefelwasserstoffsäure;

2) die Bestimmung des Schwefels in der unterschwefligsauren Verbindung, oder die Bestimmung des unterschwefligsauren Salzes selbst.

---

*) Wenn man Schwefelnatri[illegible]ndet, welches man durch Glühen des schwefelsauren Natrons mit [illegible]en hat, so enthält dasselbe gewöhnlich ein wenig unterschwe[illegible] In diesem Fall[illegible] man nach [illegible]tion des in de[illegible]nthaltenen S[illegible] fels 1 od. [illegible]es Grades [illegible] schweflig[illegible] Natron [illegible]se Beob[illegible]ausserorden[illegible] che Gen[illegible]ytische[illegible]

LXII.

Ueber die Sauerstoffverbindungen des Chlors.

Von

E. MILLON.

(Im Auszuge a. d. *Annal. de chim. et de phys. Mars 1843. p. 298.*)

Die Geschichte der Sauerstoffverbindungen des Chlors beginnt mit der Entdeckung des chlorsauren Kali's durch Berthollet. Er giebt die Krystallformen desselben mit der grössten Sorgfalt an und führt alle wesentlichen Charaktere desselben auf. Nachher setzt er hinzu: „Alle vorige Versuche beweisen, dass die die Sauerstoffsalze bildende Säure von der oxydirten Salzsäure verschieden ist, sowohl durch ihre Zusammensetzung alsauch durch entferntere Eigenschaften. Ich habe sie bis jetzt nicht aus ihrer Basis entwickeln können, ohne sie zum Theil zu zersetzen, so dass ich sie noch nicht im Zustande ihrer Kraft beobachtet habe.“

Berthollet charakterisirte zuerst die Verbindungen der Chlorüre mit Oxyden und gab die Unterschiede derselben sehr gut an. „Wenn man, sagt er, eine alkalische Lösung mit oxydirter Salzsäure gesättigt oder das Alkali im Ueberschusse gelassen hat, so zerstört diese Flüssigkeit schnell die Pflanzenfarben und braust mit dem flüchtigen Alkali auf, und doch äussert das Sauerstoffsalz weder eine Wirkung auf die Farben, noch auf dieses Alkali. Es muss daher in einem Antheile der Sauerstoffsäure die Versetzung des Sauerstoffes nicht stattgefunden haben. Dieser Antheil wird wahrscheinlich durch die Verwandtschaft, in der das Wasser einerseits zu ihr, andererseits zu dem Alkali steht, in seinem natürlichen Zustande erhalten, so dass es mit dem letztern nur eine schwache Verbindung eingeht (*Journ. de Phys. II. p. 217. 1788*).“

In einer im Jahre 1785 erschienenen Abhandlung hat Berthollet schon die Entwickelung des Sauerstoffes bei der Einwirkung des Chlors auf den Kalk, so wie die oxydirende Wirkung des Chlors bemerkt, welches, wie er sagt, in einigen Augenblicken oder höchstens in einigen Stunden Wirkungen

erzeugen und kennen lehren kann, welche die Luft nur in einem langen Zeitraume hervorbringt. Er betrachtet die Salzsäure als ein Radical, welches vermittelst einer gewissen Menge von Sauerstoff dem Salpetergase und der schwefligen Säure analoge Eigenschaften annimmt und das endlich, wenn es bis zur höchsten Oxydationsstufe gelangt ist, in Beziehung zum Vitriolöle und zur Salpetersäure steht. Endlich sagt Berthollet, dass die dephlogistisirte Salzsäure nicht mehr die charakteristischen Eigenschaften der anderen Säuren zeigt und dass sie, streng genommen, nicht zu denselben gezählt werden dürfe.

So begnügte sich Berthollet, als er die Oxydation des Chlors entdeckte, nicht damit, merkwürdige Thatsachen aufzustellen. Er erörtert auch ganz richtig ihren Werth, beurtheilt die wahre Natur derselben. Er beendigt ein Werk der Beobachtung und des Scharfsinnes mit einer Meinung, welche über die dieses Werk charakterisirenden Aehnlichkeiten und Unähnlichkeiten erhaben ist.

Nach diesem ersten Antriebe muss man wirklich erstaunen über die Langsamkeit, mit der die Sauerstoffverbindungen des Chlors vorgenommen wurden.

Die Untersuchungen des Grafen Stadion machen darin wahrhaft Epoche. Bei der blossen Einwirkung der Schwefelsäure auf chlorsaures Kali findet er die Ueberchlorsäure und das Gas, welches er Chloroxyd nennt.

Die Abscheidung der Chlorsäure durch Gay-Lussac, die Entdeckung des überchlorsauren Kali's in dem geschmolzenen chlorsauren Kali von Sérullas sind auch interessante Thatsachen.

Hier aber endet der fest begründete und befriedigende Theil dieser Geschichte.

Selbst Davy zeigt bei mehreren Puncten dieser Untersuchung seine gewöhnliche Ueberlegenheit und seine glückliche Kühnheit nicht. Er spricht dem Grafen Stadion die Entdekkung des Chloroxyds ab, er lässt aber eben so wie dieser in völliger Unbekanntschaft mit dem Charakter, der Natur und den Functionen dieser neuen Verbindung, und das überchlorsaure Kali entgeht ihm gänzlich. Hinsichtlich des eigenthümlichen

Gases, welches er bei der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das chlorsaure Kali zu finden glaubt, so ist er sehr weit entfernt, die Existenz desselben mit Bestimmtheit nachzuweisen. Er führt vielmehr dabei einen Gegenstand der Erörterung, eine Thatsache voller Ungewissheit und voller Schwierigkeiten an.

Vor einigen Jahren nahm Soubeiran die Untersuchung dieser letztern Reaction wieder vor, er gab aber das Problem, ohne es aufzulösen, wieder auf, und in derselben Abhandlung erörtert er die Existenz einer chlorigen Säure, welche sich niemals unter den Umständen bildet, worin er sie auftreten lässt.

Endlich hat Balard das unbestreitbare Verdienst, eine neue Verbindung des Chlors und des Sauerstoffes zu finden, aber er bestimmt nicht die Natur und Zusammensetzung der complicirteren Producte, die sie mit den Oxyden und den Alkalien bildet, und legt ihr Eigenschaften bei, welche im Allgemeinen sehr schwer darzuthun sind. Auch hat Gay-Lussac ganz kürzlich eine sehr lange Abhandlung der Untersuchung der von Balard entdeckten Verbindung gewidmet. Es fragt sich, ob Gay-Lussac alle Zweifel, welche über ihre Natur entstehen können, gehoben, ob er den wirklichen Charakter derselben bestimmt, ob er die Frage über die entfärbenden Verbindungen des Chlors definitiv gelöst hat. Ich werde in einer nächsten Abhandlung Gelegenheit haben, diess zu untersuchen, indem ich Thatsachen aufstelle, die ich seit mehreren Jahren über die Oxychlorüre und die unterchlorigsauren Salze sammle. Diese Untersuchung, welche ich, verleitet von einer theoretischen Idee, zuerst aufgefasst hatte, erreichte eine Ausdehnung, die ich nicht geahnet hatte und die mich vielleicht entmuthigt haben würde, wenn ich sie geahnet hätte. Je nachdem ich in diesen äusserst schwierigen Untersuchungen vorrückte, entdeckte ich dabei Berührungspuncte, die von den oft dunkeln und immer schwierigen Gegenständen unzertrennlich waren. Daher hätte ich die hauptsächlichsten Thatsachen, welche die Salpetersäure betreffen, wieder vornehmen, ich hätte fast alle Verbindungen des Chlors und Sauerstoffes, eine nach der andern, studiren sollen, indem ich alle Hoffnung aufgab, jemals bei Verbindungen zu beharren, die so veränderlich, so unbeständig und so

schnell in ihren Umwandlungen sind wie die Oxychlorüre, wenn ich nicht mit völliger Bestimmtheit die Sauerstoffverbindungen des Chlors selbst, ihre Charaktere, Eigenschaften und Functionen festgestellt hätte. Diese letzteren Untersuchungen will ich hier vorlegen. Die entfärbenden Verbindungen, welche die Oxychlorüre und die unterchlorigsauren Salze begreifen, werden den Gegenstand einer zweiten Abhandlung ausmachen.

Wenn man die ausgemachten classischen Thatsachen durch ihre Formeln ganz kurz darstellt, hat man:

ClO_7, entdeckt von dem Grafen Stadion;

ClO_5, entdeckt von Berthollet, abgeschieden von Gay-Lussac;

ClO_4, gleichzeitig vom Grafen Stadion und von Davy entdeckt;

ClO, entdeckt von Davy, angenommen von Gay-Lussac.

Unter diesen Formeln giebt es zwei, ClO_5 und ClO_7, welche gewissermaassen als Basis für alle folgende Untersuchungen dienen und deren Gewissheit ich vor allen Dingen glaube feststellen zu müssen.

Die Analyse des überchlorsauren Kali's wurde vom Grafen Stadion mit Genauigkeit angestellt. Indem Gay-Lussac ClO_4 als Formel des Chloroxyds annahm, äusserte er einen Zweifel über die Zusammensetzung der neuen Säure (*Ann. de Chim. et de Phys. T. VIII. p. 412*) und vermuthete, dass sie ClO_6 zur Formel haben könnte. Indessen ging die Formel des Grafen Stadion, die Sérullas annahm und Mitscherlich in seiner Abhandlung über die Manganoxyde bestätigte, in alle classischen Werke über.

Die neuerlichen Untersuchungen von Marignac über das Aequivalent des Chlors (*Bibliothèque universelle de Genève, Juill. 1842*) haben die Formel des überchlorsauren Kali's ClO_7,KO von Neuem bestätigt.

Ich würde es für ganz unnütz halten, einige Versuche anzuführen, welche mich auf einem andern Wege auf dasselbe Resultat geleitet haben, wenn sie nicht zugleich zum Zweck gehabt hätten, geringe Mengen von Ueberchlorsäure aufzufinden, wenn sie mit einer grossen Menge von Schwefelsäure gemengt

sind. An der genauen Auflösung dieses Problems lag mir viel wegen der Fragen, mit denen ich mich weiter unten beschäftigen werde.

Wenn man überchlorsaures Kali mit seinem vierzigfachen Gewichte Schwefelsäure von 1 Aeq. Wasser behandelt, so wird die ganze Säure in ihre Elemente, Chlor und Sauerstoff, zersetzt. Das Chlor wird ohne Mühe vermittelst einer alkalischen Lösung abgeschieden. Der Sauerstoff wird durch sein Volumen bestimmt.

Drei Versuche, bei denen völlig reines und trocknes überchlorsaures Kali in einem angemessenen Apparate zersetzt wurden, gaben mir folgende Zahlen, wobei der Luftdruck und die Temperatur corrigirt wurden.

Erster Versuch.

	Gr.	In 100 Th.
Gewicht des überchlorsauren Kali's	1,469	
Gewicht des Sauerstoffes	0,596	40,68.

Zweiter Versuch.

Gewicht des überchlorsauren Kali's	1,469	
Gewicht des Sauerstoffes	0,592	40,41.

Dritter Versuch.

Gewicht des überchlorsauren Kali's	2,374	
Gewicht des Sauerstoffes	0,962	40,52.
Die Rechnung giebt		40,41.

Wenn man bei dieser Reaction das krystallisirte überchlorsaure Kali anwendet, so hört man ein geringes Knistern. Die Zersetzung wird nur bei einer dem Siedepuncte der Schwefelsäure nahen Temperatur bewirkt, und die letztere bleibt gelb gefärbt, so lange das Gemenge von Chlor und Sauerstoff sich entwickelt.

Hinsichtlich der Zusammensetzung des chlorsauren Kali's war es schwierig, mit grösserer Genauigkeit zu Werke zu gehen, als diess von Berzelius geschehen ist.

Dieselbe Untersuchung wurde ganz neuerlich von Marig-

nac mit einer ausserordentlichen Sorgfalt angestellt und leitete ihn auf Zahlen, welche nicht merklich verschieden sind und auf keine Weise die Zusammensetzung des chlorsauren Kali's modificiren können.

Ich hatte Gelegenheit, das chlorsaure Kali in schwefelsaures umzuwandeln. Ich analysirte ebenfalls den chlorsauren Baryt, welcher bis zu der Temperatur von 180° 1 Aeq. Wasser zurückhält. Die von mir erhaltenen Zahlen stimmen sehr genau überein und können keinen Zweifel an der Zusammensetzung der Chlorsäure und der chlorsauren Salze übrig lassen. Die Formel des chlorsauren Kali's $Cl\,O_5, KO$, so wie sie angenommen wird, lässt sich eben so wenig wie die des überchlorsauren Kali's angreifen.

Einwirkung der Schwefelsäure auf das chlorsaure Kali; Chloroxydul, Chloroxyd, chlorige Säure, Unterchlorsäure $Cl\,O_4$. Alle so eben angeführte Benennungen wurden zur Bezeichnung des gasförmigen Productes gebraucht, welches aus der Reaction der Schwefelsäure auf das chlorsaure Kali entsteht. Die Benennung Unterchlorsäure, die ich weiter unten rechtfertigen werde, will ich zur Bezeichnung des gewöhnlichsten Productes dieser Reaction annehmen. Ich will aber vor allen Dingen die ziemlich verschiedenen Verfahrungsarten angeben, welche die mit dieser Untersuchung beschäftigten Chemiker angewandt haben.

Davy empfiehlt, 2 oder 3 Gr. chlorsaures Kali mit einer geringen Menge von Schwefelsäure zu mengen, bis das Gemenge eine feste Masse von glänzender orangener Farbe bildet. Er schreibt nachher vor, die Retorte, in welche diese Masse gebracht wurde, in einem Bade von alkoholisirtem Wasser zu erhitzen (*Ann. de Chim. et de Phys. T. I. p. 76*).

Der Graf Stadion zieht vor, das chlorsaure Kali in der Retorte zu schmelzen, es erkalten zu lassen und nachher concentrirte Schwefelsäure hineinzubringen (*Ann. de Chim. et de Phys. T. VIII. p. 406*).

Gay-Lussac sagt in einer der Abhandlung des Grafen Stadion beigefügten Note: Um mit Zuverlässigkeit und ohne Gefahr die Operation vorzunehmen, müsse man einen Teig aus chlorsaurem Kali und Schwefelsäure machen, welche mit der Hälfte Was-

ser verdünnt ist, und damit eine Glasröhre von ungefähr 2 Centimeter Durchmesser und 10 Centimeter Höhe anfüllen. Davy's Verfahren wurde von ihm nur für sehr geringe Mengen von Substanz vorgeschlagen, die er nicht zu übersteigen empfahl, was in der That nicht ohne heftige Explosionen geschehen könnte.

Bei dem Verfahren des Grafen Stadion entwickeln sich nicht weniger als zwei verschiedene gasförmige Producte, ohne das Chlor und den Sauerstoff. Bei dem Verfahren von Gay-Lussac hat man es mit einem nicht so complicirten Producte zu thun, aber das Hauptproduct kann durch die Gegenwart von Chlor und Sauerstoff verändert werden. Dieses Verfahren hat ausserdem den Uebelstand, dass es das Gas nur mit ziemlich grosser Schwierigkeit bei einer seiner Zersetzung sehr nahen Temperatur entweichen lässt, wodurch häufig Explosionen herbeigeführt werden. Auch hatte Soubeiran bei seinen anderweitigen Untersuchungen der Methode des Grafen Stadion den Vorzug gegeben. Martens scheint diess auch in einer Abhandlung gethan zu haben, auf die ich Gelegenheit haben werde zurückzukommen (*Ann. de Chim. et de Phys. T. LXI. p. 293*).

Ich habe bemerkt, dass die Anwesenheit des eingeschlossenen Wassers, so wie die des Chlorkaliums, die Heftigkeit der Einwirkung der Schwefelsäure auf das chlorsaure Kali sehr vermehren. Man könnte jedoch nicht, wenn man auch diese beiden Ursachen der Explosion entfernte, mit einer merklich grössern Menge, als die von Davy angegebene ist, die Operation vornehmen. Man muss zu einer dritten Vorsichtsmaassregel seine Zuflucht nehmen, welche darin besteht, dass man die Schwefelsäure in einem Platintiegel kalt erhält, der in ein Frostgemenge von Eis und Kochsalz gebracht ist. Man kann alsdann die Operation mit 30 und 40 Gr. chlorsaurem Kali, so wie es im Handel vorkommt, d. h. feucht und mit Chlorkalium verunreinigt, vornehmen.

Das chlorsaure Kali wird fein pulverisirt, nachher in mehrere Augenblicke der Kälte ausgesetzte Säure nach und nach gebracht. Nach jedem Zusatze von chlorsaurem Kali rührt man mit einem Glasstabe um. Wenn die Schwefelsäure eine

etwas dicke ölige Consistenz angenommen hat, muss man sie durch einen Trichter in einen Ballon bringen, welcher nur bis zum dritten Theile angefüllt sein darf. Man vermeidet es, den Hals des Ballons durch das Gemenge da, wo nachher der Stöpsel eingefügt werden soll, zu benetzen, weil eine Explosion dadurch entstehen könnte. Es ist auch gut, der angegebenen öligen Consistenz so nahe wie möglich zu kommen, was man dadurch erreicht, dass man 15 bis 20 Gr. chlorsaures Kali auf 100 Gr. Säure nimmt. Eine grössere Menge Schwefelsäure würde unnützer Weise fast das ganze chlorsaure Kali in Chlor und Sauerstoff zersetzen. Eine grössere Menge chlorsaures Kali würde einige Zeit nach dem Hineinbringen des Gemenges eine Explosion erzeugen und den Apparat und Alles, was ihn umgiebt, zerschmettern.

Das in dem Ballon enthaltene Gemenge besitzt eine sehr dunkel braunrothe Farbe. Es verbreitet beim Zutritte der Luft in dem Augenblicke, wo man es hineinbringt, einige weissliche Dämpfe, so wie auch einen durchdringenden und unerträglichen Geruch.

Der Ballon wird nachher in's Wasserbad gebracht, welches in einem mit Wasser angefüllten Metallgefässe besteht. Dieses Wasserbad muss vermittelst einer einzigen Kohle langsam geleitet werden bei einer Temperatur, welche + 20° nicht übersteigt. Man kann nachher die Temperatur allmählig bis + 30° und + 40° treiben. Die Zusammensetzung des Productes ändert sich ungeachtet dieser Zunahme der Temperatur nicht. Die Chlorwasserstoffsäure kann in kleine Flaschen aufgenommen werden, die sie durch ihre Schwere, wie es beim Chlor der Fall ist, anfüllt. Man kann sie nicht über Quecksilber auffangen, welches sie ziemlich schnell angreift. Man kann sie auch in fast ganz angefüllten kleinen Woulf'schen Flaschen in Wasser sich auflösen lassen. Alsdann aber hält das Wasser immer Chlor in sehr merklicher Menge zurück, und am äussersten Ende des Apparates entwickelt sich Sauerstoff in reichlicher Menge. Diese Entwickelung findet besonders im Anfange der Reaction statt.

Das einzige Mittel, reine Unterchlorsäure sowohl im gasförmigen als im aufgelösten Zustande zu erhalten, besteht darin, dass man sie flüssig macht, was sich sehr einfach so bewerk-

stelligen lässt, dass man das Gas in eine kleine, an dem einen Ende verschlossene Röhre leitet.

Von Stunde zu Stunde muss man die Röhre wegnehmen und durch eine andere ersetzen, um nicht eine zu grosse Menge von dieser Flüssigkeit zusammenkommen zu lassen, denn die Detonationen derselben sind eben so fürchterlich wie die des Chlorstickstoffes.

Als letzte Vorsichtsmaassregel füge ich noch bei, dass es gut ist, wenn man immer den Apparat mit einem leinenen Tuche bedeckt, wodurch, im Falle dass der Ballon zerspringen sollte, das Herumschleudern des Glases verhindert würde. Dieser Fall ist niemals eingetreten, wenn ich keine der angeführten Vorsichtsmaassregeln vernachlässigt hatte.

Die flüssig gewordene Unterchlorsäure ist nicht gelb, wie man es nach den Versuchen von Faraday vermuthen sollte.

Sie besitzt ein Roth, welches an die lebhaftesten Farben des Schwefelchlorids erinnert. Bei + 20° kommt sie in's Sieden. Ihr Dampf ist von ziemlich dunkler stahlgrüner Farbe.

Ihr Geruch ist erstickend und schien mir einige Aehnlichkeit mit dem der Dämpfe von salpetriger Säure zu haben. Bei grosser Verdünnung hat er etwas Aromatisches. Der Dampf der Flüssigkeit detonirt zwischen + 60° und + 63°.

Zusetzen von Wasser in geringer Menge verzögert das Sieden so wie das Explodiren merklich.

Es gelang mir nicht, die Unterchlorsäure dadurch zum Detoniren zu bringen, dass ich Flaschen, die einige Tropfen derselben enthielten, mit Heftigkeit auf die Erde schleuderte.

Die schnelle Verflüchtigung, so wie die Anwesenheit organischer Substanzen, schienen mir in einigen Fällen auch geeignet, eine heftige Zersetzung hervorzubringen.

Wasser löst bei einer Temperatur von + 4° das Gas bis zum 20fachen seines Volumens auf. Bei einer andern Temperatur gefriert das Wasser. Wenn man kaltes Wasser von 0° auf das flüssig gewordene Gas giesst, so bildet sich ein gelbes Hydrat, das man nicht flüssig machen kann, ohne dass es eine grosse Menge von Gas verliert. ClO_4 giebt sein Wasser ab, ohne sich zu zersetzen, wie Soubeiran gezeigt hat. Man muss die Temperatur steigern, um die letzten Theile desselben

auszutreiben, oder einen Gasstrom, wie z. B. von Kohlensäure, anwenden.

Die Auflösung, so wie das Hydrat der Unterchlorsäure, werden von einer verdünnten Kalilösung langsam angegriffen. Wenn beide Auflösungen sehr concentrirt sind, und man nimmt die Operation mit etwas beträchtlichen Mengen von Substanz vor, so steigt die Temperatur, Unterchlorsäure verflüchtigt sich in beträchtlicher Menge und man muss eine Explosion befürchten.

Ein Stück Aetzkali bewirkt ein plötzliches Detoniren des flüssig gewordenen Gases.

Wenn man aufgelöstes Kali allmählig zusetzt, so nimmt die Flüssigkeit eine sehr dunkle rothbraune Farbe an. Diese Färbung rührt von besonderen Salzen her, welche ich weiter unten kennen lehren werde. Sie verschwindet, je nachdem die Menge des Kali's zunimmt, und es bildet sich chlorsaures Kali, welches sich absetzt.

Ich wollte die Bildung des letztern Productes vermeiden, um die von Martens angekündigte Verbindung der Alkalien mit Unterchlorsäure zu erhalten (*Ann. de Chim. et de Phys. T. LXI. p. 293*). In dieser Absicht brachte ich eine Kalilösung in ein Frostgemenge und goss flüssige Unterchlorsäure tropfenweise hinein. Ich setzte die Reaction mehrere Stunden fort, und dessenungeachtet bildete sich chlorsaures Kali. Ich bediente mich statt der Unterchlorsäure ihres Hydrats und ihrer Auflösung. Ich goss die Kalilösung in die saure Lösung, wobei ich eine Steigerung der Temperatur vermied und immer mit derselben Langsamkeit wie vorher zu Werke ging; das Resultat war noch dasselbe. Es setzte sich chlorsaures Kali ab.

Es war mir daher unmöglich, die Verbindung von Martens zu erhalten. Die Flüssigkeit enthielt dessenungeachtet ein von den chlorsauren Salzen, so wie von den mit Chlorüren gemengten chlorsauren Salzen, sich unterscheidendes eigenthümliches Salz. Denn durch eine verdünnte Säure, Schwefelsäure oder Salpetersäure, wurde ein gelbes Gas entwickelt, welches sehr an Unterchlorsäure erinnerte. Bis hierher stimmen die Reactionen so ziemlich mit der Meinung überein, die man vormals von der Reaction von ClO_4 auf die Alkalien gehabt hat.

Man nahm an, dass sich bei der Reaction der Alkalien chlorsaures Salz und Chlorür bilden, welche durch Zersetzung der chlorigen Säure entständen, und auch chlorigsaures Salz. Dieses Salz ist dessenungeachtet ziemlich schlecht bestimmt, so dass gewisse Chemiker die Existenz desselben läugneten.

Als ich aber die über dem chlorsauren Kali stehende Flüssigkeit auf ein Chlorür untersuchte, konnte ich durchaus nichts davon entdecken. Salpetersaures Silberoxyd bildete wohl einen gelblich-weissen Niederschlag, aber dieser Niederschlag brauste mit Salpetersäure auf und löste sich in siedendem Wasser auf, woraus er sich beim Erkalten in gelben und glänzenden Flittern absetzte.

Ich analysirte das Silbersalz und fand dafür die Formel $Cl\,O_3, Ag\,O$.

Ich sättigte eine concentrirte Lösung von Aetzkali mit flüssiger Unterchlorsäure langsam. Der Absatz von chlorsaurem Kali war sehr reichlich. Die darüber stehende Flüssigkeit enthielt chlorigsaures Kali, welches zerfliesst. Ich schied so genau wie möglich das chlorsaure Kali von dem chlorigsauren ab, verwandelte beide in Chlorür und fand bei beiden eine ziemlich gleiche Menge von Chlorkalium.

Ich entdeckte später ein Bleisalz, welches dieselbe Formel wie das Silbersalz hat, $Cl\,O_3, Pb\,O$. Dieses Salz, welches unlöslich ist, gab mir ein sehr genaues Mittel an die Hand, die Zusammensetzung von $Cl\,O_4$ und seine Zersetzung in zwei Salze beim Zusammentreffen mit Basen zu bestimmen.

Ich verfuhr auf folgende Weise. Nachdem ich die Unterchlorsäure flüssig gemacht hatte, setzte ich ihr dreissig- bis vierzigfaches Volumen von kaltem Wasser zu. Ich tauchte das Ganze in ein Wasser von 0° enthaltendes Gefäss. Nachher brachte ich eine ziemlich concentrirte Auflösung von sehr reinem Kali in die das Wasser und die Unterchlorsäure enthaltende Flasche. Es ist mehr als eine Stunde erforderlich, um ungefähr 1 Gr. Unterchlorsäure völlig zu sättigen, da die Reaction zwischen der Säure und dem Alkali nur äusserst langsam erfolgt. Man hört damit auf, wenn die Flüssigkeit eine geringe grünlichgelbe Färbung zeigt, welche einige Spuren von überschüssiger Säure andeutet. Wenn die Flüssigkeit nach einer halben Stunde

farblos würde, so müsste man in Bereitschaft gehaltene Unterchlorsäure wiederum zusetzen. Gewöhnlich bildet das chlorsaure Kali krystallinische Flitter. Man setzt alsdann eine zum Auflösen desselben hinreichende Menge von Wasser zu, nachher fractionirt man die Flüssigkeit in zwei gleiche Theile.

Der eine Theil wird durch völlig neutrales salpetersaures Bleioxyd gefällt. Es bildet sich ein weisslicher Niederschlag, der schnell gelb und krystallinisch wird. Diess ist chlorigsaures Bleioxyd, ClO_3, PbO, welches man sammelt und analysirt.

Der andere Theil wird durch einen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure in Chlorür umgewandelt und abgedampft. Nach Verminderung der Flüssigkeit bringt man es in einen tarirten Platintiegel und erhitzt es, bis es schmilzt.

Man findet alsdann, dass das Chlorkalium **zweimal** so viel Chlor als das chlorigsaure Bleioxyd enthält, was sein muss, weil man durch das salpetersaure Bleioxyd das Chlor nur als chlorigsaures Salz, d. h. nur die Hälfte von dem gefällt hat, welches in der fractionirten Lösung enthalten ist.

Fünf Operationen gaben folgende Zahlen:

Erster Versuch.

Chlorigsaures Bleioxyd	1,495 Gr.	= Cl 0,308
Chlorkalium	1,087 -	= Cl 0,623.

Zweiter Versuch.

Chlorigsaures Bleioxyd	2,375 Gr.	= Cl 0,491
Chlorkalium	2,184 -	= Cl 1,035.

Dritter Versuch.

Chlorigsaures Bleioxyd	1,103 Gr.	= Cl 0,206
Chlorkalium	0,884 -	= Cl 0,430.

Die flüssige Unterchlorsäure wurde zu verschiedenen Zeiten abgeschieden, um die Identität der bei + 20° im Anfange der Reaction erhaltenen Flüssigkeit und derjenigen, die bei + 40° am Ende der Reaction erhalten wurde, darzuthun.

Erstes Product.

Chlorigsaures Bleioxyd	0,470	= Cl 0,097
Chlorkalium	0,445	= Cl 0,198.

Zweiter Versuch.

Chlorigsaures Bleioxyd 0,480 = Cl 0,099.

Ende der Reaction.

Chlorkalium 0,470 = Cl 0,209.

Die Resultate bestätigen die von Gay-Lussac vermittelst eines Kugelapparates angestellte treffliche Analyse, welche $Cl\,O_4$ gab, das zuvor durch die Wärme zersetzt worden war.

Davy's Analysen leiten auf dieselbe Formel.

Soubeiran hatte durch Zersetzen der Unterchlorsäure in kleinen, durch eine Weingeistlampe erhitzten Flaschen in den gebildeten Gasen dieselbe Menge von Chlor und Sauerstoff gefunden: 2 Vol. Chlor und 4 Vol. Sauerstoff.

Daher ist die Formel $Cl\,O_4$ eben so zuverlässig wie die $Cl\,O_5$ und $Cl\,O_7$. Die Umwandlung beim Zusammentreffen mit Alkalien lässt sich sehr leicht durch die Formel erklären:

$$2\,Cl\,O_4 + 2\,KO = Cl\,O_5, KO + Cl\,O_3, KO.$$

In den meisten Fällen reagirt die Untersalpetersäure auf dieselbe Weise.

Indessen hatte der Graf Stadion eine andere Zusammensetzung angenommen und das durch die Reaction der Schwefelsäure auf das chlorsaure Kali entstehende Gas durch $Cl\,O_3$ dargestellt.

Ich habe eine Untersuchung darüber angestellt, ob der Unterschied in diesen Resultaten nicht von einer verschiedenen Bereitung des Gases abhängen könnte. Ich studirte besonders die Reaction der Schwefelsäure auf die Unterchlorsäure. Ich entdeckte dabei leicht die Ursache des von dem Grafen Stadion begangenen Irrthums.

Wenn man Unterchlorsäure in bis zu — 18° erkältete Schwefelsäure leitet, so löst letztere das Zwanzigfache ihres Volumens von dem Gase auf, färbt sich gelb, sobald sie sich im Frostgemenge befindet, und lässt $Cl\,O_4$ obenauf schwimmen, wenn das letztere im Ueberschusse vorhanden ist.

Wenn aber die auf diese Weise gesättigte Schwefelsäure aus dem Frostgemenge herausgebracht wird, so färbt sie sich sogleich roth und entwickelt bei einer Temperatur von + 10° bis + 15° ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff in dem Verhältnisse von 2 Vol. Chlor zu 3 Vol. Sauerstoff. Es entwickelt

sich zugleich unzersetztes Gas $Cl O_4$, gemengt mit einem andern Gase $Cl O_3$, welches die chlorige Säure ist, deren Eigenschaften und Bereitung ich weiter unten zeigen werde. Wenn man die Schwefelsäure, nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat, untersucht, so findet man, dass sie Ueberchlorsäure enthält.

Es geht daraus hervor, dass $Cl O_4$ beim Zusammentreffen mit Schwefelsäure sich in chlorige Säure $Cl O_3$, in Chlor und Sauerstoff, in einem solchen Verhältnisse, wie es die Zusammensetzung der chlorigen Säure erfordert, und in Ueberchlorsäure zersetzt:

$$4 Cl O_4 = 3 Cl O_3 + Cl O_7.$$

Nun verwirklicht sich aber dieses Zusammentreffen von $Cl O_4$ mit SO_3 im Ueberschusse bei dem Verfahren des Grafen Stadion, der in seinem Gase bis 20 p.C. und mehr Sauerstoff annahm, wodurch eine correlative Menge von Chlor, d. h. ein Gemenge von chloriger Säure und ihrer von einander getrennten Elemente in einem Verhältnisse mit fortgerissen wurde, welches die Constitution von $Cl O_4$ maskirte.

Ich stellte mehrere Versuche an, um zu sehen, ob die Menge des sich bei der Reaction der Schwefelsäure auf chlorsaures Kali bildenden überchlorsauren Kali's das Resultat einer völlig bestimmten Reaction sei, die immer in denselben Verhältnissen erfolgt.

Ich konnte aber wahrnehmen, dass diese Menge von überchlorsaurem Kali, je nach der Concentration der Säure, der Anwendung und dem Grade der Temperatur, so wie je nach dem Cohäsionszustande des chlorsauren Kali's verschieden war. Daher liess Schwefelsäure, mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnt, keine Spur von Ueberchlorsäure zurück, wenn man die Temperatur sogleich bis auf + 100° steigert.

Der Kälte ausgesetzte Schwefelsäure giebt den vierten Theil ihres Gewichtes an überchlorsaurem Salze. Das chlorsaure Kali, nach des Grafen Stadion Methode behandelt, giebt den dritten Theil desselben, und wenn die Operation sehr langsam vorgenommen wird, so kann man diese Menge noch übersteigen, ohne aber jemals die Hälfte zu erreichen.

Es geht daraus hervor, dass diese Methode zur Bereitung

des überchlorsauren Kali's verworfen werden muss. Ich werde weiter unten zeigen, dass das Glühen des chlorsauren Kali's eine constante Menge und eine weit vortheilhaftere Ausbeute lieferte.

Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf chlorsaures Kali; Chloroxydul, das Euchlorin von Davy, Chlorochlorsäure $Cl_3 O_{13} = 2 Cl O_5, Cl O_3$. Davy zog zuerst die Aufmerksamkeit auf die Reaction, welche zwischen der Chlorwasserstoffsäure und dem chlorsauren Kali vorgeht. Er glaubte darin ein durch die Vereinigung des Chlors und der Chlorwasserstoffsäure gebildetes Product zu erkennen. Er gründete seine Meinung auf einen ziemlich merkwürdigen Versuch, welcher darin bestand, dass er die Einwirkung des Gases auf das Flittergold versuchte. Ein Blatt Flittergold, welches sich in einem Gemenge von 1 Theile Chlor und von 2 Theilen Luft entzündet, entzündet sich nicht in einem Gemenge von 2 Theilen Unterchlorsäure und von 2 und selbst von 3 Theilen Chlor. Dieses Blatt entzündet sich auch nicht in dem Gase, welches durch die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das chlorsaure Kali entsteht, und Davy hatte daraus geschlossen, 1) dass das Chlor auf $Cl O_4$ reagirt; 2) dass daraus eine Verbindung entsteht, identisch mit der, welche die Chlorwasserstoffsäure beim Zusammentreffen mit chlorsaurem Kali gab (*Ann. de Chim. et de Phys. T. I. p. 82*, die der Abhandlung von Davy beigefügte Note).

Auf jeden Fall scheint Gay-Lussac die Abhandlung Davy's anders verstand zu haben, denn in einer bereits angeführten Note sagt er, dass er gegen das Ende der Operation, indem er Chloroxydul in seinem Kugelapparate zersetzte, ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff erhalten habe, das in 100 Theilen 32,5, 33,3, 33,9 Sauerstoff enthielt. Gay-Lussac fügt hinzu: „Es scheint mir demnach ausser Zweifel, dass das in Rede stehende Gas eine wirkliche Verbindung von Chlor und Sauerstoff, und nicht ein Gemenge von Chlor und Chloroxyd ist, wie Davy vermuthet hatte (*Ann. de Chim. et de Phys. T. VIII. p. 406*)."

Indessen wurde die Meinung Gay-Lussac's bald angegriffen. Dumas bemerkte die Sonderbarkeit der Volumens-

verminderung, die man annehmen musste, um die Dichtigkeit des Gases mit seiner Elementarzusammensetzung in Uebereinstimmung zu bringen. Soubeiran, der Calomel auf das erhaltene Gas einwirken liess, schied Chlor daraus ab und erkannte in dem überschüssigen Gase die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Unterchlorsäure. Er hielt sich für berechtigt, daraus zu schliessen, dass das von Gay-Lussac analysirte Gas ein Gemenge sei. Dieser Schluss wurde jedoch nicht einmüthig angenommen. Thénard zeigte, dass man die Umwandlung des Chloroxyduls in Chloroxyd aus dem Bestreben des Wassers sich erklären könne, sich mit demselben zu verbinden, und aus dem des Chlorürs, sich mit einem Theile vom Chlor des Chloroxyduls zu verbinden. Berzelius stellte dieselben Ansichten und dieselben Erklärungen auf.

Ich glaubte, dass neue Versuche nicht unnöthig sein würden, um zu einer befriedigenden Auflösung zu gelangen.

Nach zahlreichen Versuchen, die ich hier der Kürze wegen nicht anführen kann, blieb ich bei der Einwirkung der Kälte als Abscheidungsmittel stehen. Indem ich an der Oeffnung eines ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure enthaltenden Ballons eine Reihe von Röhren in Gestalt eines U anbrachte, welche durch Frostgemenge ungleich erkältet waren, erhielt ich in der ersten, bis 0° erkälteten Flasche Chlorwasserstoffsäure, in der zweiten und dritten, die bis — 18° erkältet waren, eine rothe Flüssigkeit, welche man beim ersten Anblicke mit Unterchlorsäure verwechseln kann. Am äussersten Ende des Apparates sammelt sich reines Chlor.

Die verdichtete rothe Flüssigkeit verhält sich zum Wasser und den Basen wie die Unterchlorsäure. Sie besitzt dieselbe Langsamkeit in ihrer Reaction und bildet ebenfalls chlorsaures und chlorigsaures Kali.

Anfangs schloss ich so wie Soubeiran. Ich hielt diese Verbindung für identisch mit der Unterchlorsäure. Als ich aber später Gelegenheit hatte, andere Verbindungen von Chlor und Sauerstoff zu untersuchen, welche roth, flüssig und der Unterchlorsäure ziemlich analog waren, obwohl sie durch ihre Zusammensetzung sich ganz davon unterschieden, so nahm ich die Untersuchung dieser rothen Flüssigkeit wieder vor.

Ich bemerkte, 1) dass sie erst bei + 32° in's Sieden kommt; 2) dass sie bei + 70° detonirt; 3) dass sie mit Kali nicht dieselbe Menge von chlorsaurem und chlorigsaurem Kali bildet.

Folgendes ist das Resultat dreier Operationen:

1)	Chlorkalium	0,879 = Cl	0,418
	chlorigsaures Bleioxyd	0,670 = Cl	0,133 × 3 = 0,399;
2)	Chlorkalium	0,463 = Cl	0,219
	chlorigsaures Bleioxyd	0,350 = Cl	0,072 × 3 = 0,216;
3)	Chlorkalium	0,945 = Cl	0,448
	chlorigsaures Bleioxyd	0,725 = Cl	0,149 × 3 = 0,447.

Durch diese Versuche wird festgestellt, dass sich zweimal mehr chlorsaures Kali bei Zersetzung dieser rothen Flüssigkeit, als bei der von ClO_4 bildet, dass man folglich eine neue Verbindung von Chlor und Sauerstoff annehmen muss, die zwischen der Chlorsäure und Unterchlorsäure in der Mitte steht, der letztern aber in ihren Eigenschaften ganz conform ist.

Man könnte sie Chlorochlorsäure nennen, zum Gegensatz gegen eine andere Säure, welche ich weiter unten mit dem Namen Chlorüberchlorsäure bezeichnen werde.

Die rohe Zusammensetzung dieser neuen Säure liesse sich durch Cl_3O_{13} ausdrücken; wenn man sie aber nach der Einwirkung der Alkalien umwandelt, so hat man

$$Cl_3O_{13} = 2\,ClO_5 + ClO_3.$$

Man begreift ohne Mühe, dass Soubeiran, indem er die Zusammensetzung nach Volumen berechnete, keine andere Verbindung als Unterchlorsäure vermuthet hatte.

Chlorige Säure ClO_3. Die Thatsachen, welche so eben über die Natur der Unterchlorsäure und der Chlorochlorsäure angeführt worden sind, machten die Existenz einer neuen Verbindung des Chlors und Sauerstoffes sehr wahrscheinlich, deren Formel ClO_3 sein würde. Ich bin so glücklich gewesen, diese letztere Verbindung abzuscheiden und mehrere einfache Verfahrungsarten zu entdecken, welche gestatten, sie in reichlicher Menge zu bereiten, und, wie es ziemlich gewöhnlich bei chemischen Untersuchungen zu geschehen pflegt, fand ich bald, sobald diese neue Verbin-

dung gehörig bestimmt war, dass sie sich unter sehr vielen und dem Anscheine nach ganz verschiedenen Umständen bildet.

Ich werde die vielen Fälle, in denen diese Bildung erfolgt, ganz einfach anführen und zugleich eine sehr bestimmte allgemeine Vorstellung von dieser Verbindung geben, die man, meiner Meinung nach, chlorige Säure nennen muss, da sie sich nämlich allemal bildet, wenn man die Chlorsäure desoxydirt.

Die chlorige Säure ist die beständigste Sauerstoffverbindung des Chlors bei Anwesenheit irgend eines desoxydirenden Agens, wenn man sich nur innerhalb der Schranken der Temperatur hält, jenseits deren diese Säure oder ihre Verbindungen zerstört werden. Die Umstände, unter denen sich die chlorige Säure bildet, sind ziemlich interessant, so dass ich einige umständlich darlegen werde. Ich werde nachher mit Sorgfalt das Verfahren bei der Bereitung, bei dem ich stehen geblieben bin, und sodann die Geschichte der chlorigen Säure, so wie die der chlorigsauren Salze geben.

Bildung der chlorigen Säure. Ich habe in einer andern Abhandlung einige der oxydirenden Eigenschaften des in Salpetersäure aufgelösten chlorsauren Kali's gezeigt. Um die diese Oxydation begleitenden Phänomene zu begreifen, ist es angemessen, das, welches in dem einfachsten Falle vorgeht, anzugeben, wenn reine Salpetersäure auf reines chlorsaures Kali reagirt. Völlig gereinigte Salpetersäure von 1,405 Dichtigkeit löst das chlorsaure Kali auf, ohne es zu färben, so lange man nicht die Temperatur von + 57° übersteigt. Ueber diesen Grad hinaus erhält man Zersetzungsproducte der Chlorsäure, d. h. Ueberchlorsäure und chlorige Säure, welche ebenfalls zersetzt wird und Chlor und Sauerstoff giebt.

Wenn die Salpetersäure auch nur sehr wenig salpetrige Säure enthält, so färbt sie sich sogleich nach dem Zusetzen des chlorsauren Kali's gelb. Es bildet sich chlorige Säure. Dieselbe Färbung zeigt sich auch, wenn das chlorsaure Kali Chlorkalium, oder wenn die Salpetersäure Chlorwasserstoffsäure enthält. Diese drei letzten, dem Anscheine nach verschiedenen Fälle gleichen sich in ihrem Resultate, weil sie alle drei die Bildung der salpetrigen Säure bewirken, durch welche die Chlorsäure immer in chlorige Säure umgewandelt wird.

Aus dieser allgemeinen Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Chlorsäure lässt sich schliessen, dass, wenn ein Strom von Stickstoffoxyd in Salpetersäure, welche chlorsaures Kali aufgelöst hält, geleitet wird, er sehr geeignet ist, chlorige Säure zu bilden. Und diess ist in der That durch Versuche erwiesen. Man erhält die Salpetersäure bei einer Temperatur von + 40° bis + 45°, das chlorsaure Kali löst sich in ziemlich beträchtlicher Menge auf und das Stickstoffoxyd wandelt sich, sowie es hineintritt, auf Kosten der Chlorsäure, welche in chlorige Säure übergeht, in Salpetersäure um. Dieses Verfahren würde zur Bereitung von chloriger Säure ohne einen complicirten Apparat sich eignen.

Man begreift jetzt leicht, dass die meisten Metalle und organischen Substanzen, wenn sie auf das Gemenge von Salpetersäure und chlorsaurem Kali reagiren, zur Bildung der chlorigen Säure passen. Es ist eine successive Desoxydation und Reoxydation der Salpetersäure. Die Reoxydation der letztern erfolgt auf Kosten der Chlorsäure. Die Salpetersäure ist ein unerlässliches Zwischenmittel, durch welches das Stickstoffoxyd in salpetrige Säure umgewandelt wird, welche die Zersetzung der Chlorsäure bewirkt, die selbst durch den Ueberschuss von Salpetersäure, wenn nicht in den Zustand der Abscheidung, doch wenigstens in einen demselben sehr nahe kommenden Zustand versetzt wird.

Das Stickstoffoxyd allein reagirt weder auf das chlorsaure Kali noch auf die Chlorsäure. Die salpetrige Säure dagegen bewirkt sogleich die Zersetzung beider.

Ich will jetzt einige Details über die Reaction mehrerer Metalle und einiger organischer Substanzen auf das Gemenge von reinem chlorsaurem Kali und Salpetersäure von 1,405 Dichtigkeit geben.

Bei + 18° bewirkt das Zink, welches durch Salpetersäure allein mit der äussersten Heftigkeit angegriffen wird, nur eine sehr langsame Entwickelung von chloriger Säure. Hat man zuvor chlorsaures Kali zugesetzt und man steigert die Temperatur bis zu + 24°, so wird die Reaction lebhaft und es entwickelt sich chlorige Säure in reichlicher Menge. Man muss die Röhre in ein Glas Wasser bringen, damit die Temperatur nicht + 18° oder + 24° übersteigt.

Wenn die Salpetersäure so verdünnt ist, dass sie mit Zink Stickstoffoxyd giebt, so entwickelt sich blos dieses Gas. Es bildet sich keine chlorige Säure.

Eisen verhält sich wie Zink. Man muss die Temperatur bis auf + 40° steigern, um eine Entwickelung von chloriger Säure zu bewirken. Das Eisen, welches man dazu verwendet, muss aus ziemlich dicken Stücken bestehen.

Blei wird nur bei einer Temperatur angegriffen, die der sehr nahe kommt, wobei die chlorige Säure zersetzt wird. Es geht daraus hervor, dass die Reaction unter starken Erschütterungen vor sich geht, in Folge deren man Chlor und Sauerstoff, gemengt mit ein wenig unzersetzter chloriger Säure, auffängt.

Zinn verschwindet gänzlich, ohne alle Gasentwickelung, wenn man die Steigerung der Temperatur verhindert, was von der secundären Einwirkung der chlorigen Säure auf das Zinn abhängt. Lässt man die Temperatur + 40° bis + 45° erreichen, so bildet sich chlorige Säure in ziemlich reichlicher Menge.

Quecksilber erhält sich sehr gut in allen concentrirten und verdünnten Salpetersäuren von dem Augenblicke an, wo man chlorsaures Kali zusetzt. Man kann selbst die lebhafteste Reaction zwischen diesem Metalle und dieser Säure plötzlich aufhalten, wenn man dieses Salz hineinbringt.

Eben so ist es mit dem Kupfer, dem Silber und dem Wismuth, wenn man diese Metalle in etwas voluminösen Stücken anwendet. Ihre Oxydation durch die Salpetersäure wird mitten unter dem lebhaftesten Aufbrausen unterbrochen und hört beim Einbringen von ein wenig chlorsaurem Kali auf.

Antimon, dessen Oxydation durch die Salpetersäure von dem Augenblicke an so schnell erfolgt, wo man die Temperatur steigert, oxydirt sich nur noch sehr schwierig, sobald man zur Säure chlorsaures Kali zusetzt.

Alle diese Beispiele, und besonders die letzteren, beweisen uns, dass das Zusetzen eines oxydirenden Stoffes die Wirkungen eines andern oxydirenden Mittels paralysirt, was den gewöhnlichen Gesetzen der Verwandtschaft ganz entgegen wäre, wenn man jetzt nicht den ganzen Einfluss der salpetrigen Säure bei der Oxydation der meisten Metalle kennte. Die Chlorsäure zerstört die salpetrige Säure, sowie sie sich bildet. Daher entsteht

das Hinderniss der Oxydation. Was die organischen Substanzen betrifft, die auf Kosten der Salpetersäure und des chlorsauren Kali's chlorige Säure erzeugen, so werde ich mich damit begnügen, sie hier aufzuzählen:

Zucker, Gummi, Stärkemehl, Dextrin, Faserstoff, Eiweissstoff, Holz, Holzkohle, Muskelfleisch, thierische Gewebe, Fett, fette Säuren, Harnstoff, Citronen- und Weinsteinsäure, ätherische Oele, Harze.

Oxalsäure giebt mit chloriger Säure eine sehr beträchtliche Menge von Unterchlorsäure. Sie nähert sich so den kräftigen Mineralsäuren, der Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure, welche, ungeachtet der Anwesenheit von Salpetersäure, ClO_4 zu erzeugen fortfahren.

Essigsäure zeigt eine ganz besondere Art von Reaction. Sie widersteht der Oxydation bis zu einer Temperatur, bei der die chlorige Säure nicht mehr bestehen kann. Sie giebt alsdann bei einer hinreichenden Wärme ein Gas in sehr reichlicher Menge, welches Kohlensäure und Chlor ist.

Weingeist dagegen, wenn man einen grossen Ueberschuss von Salpetersäure und chlorsaurem Kali anwendet, reagirt mit solcher Stärke, dass er sich entzündet und mit Heftigkeit herumgeschleudert wird.

Es ist, glaube ich, unnöthig, noch hinzuzufügen, dass alle niederen Metalloxyde auch die Bildung von chloriger Säure bewirken können.

Bereitung der chlorigen Säure. Man erhält die chlorige Säure, wenn man in einen Ballon von 300 bis 400 Cubikcentimeter Rauminhalt ein Gemenge von Weinsteinsäure, chlorsaurem Kali, käuflicher Salpetersäure von 1,327 specifischem Gewicht und Wasser in folgenden Verhältnissen bringt und ihn bis zum Halse damit anfüllt:

Weinsteinsäure	1
chlorsaures Kali	4
Salpetersäure	6
Wasser	8.

Man bringt zuerst die Weinsteinsäure und das chlorsaure Kali, beide gröblich gemengt und ungepulvert, hinein und giesst nachher die Salpetersäure und das Wasser zu, nachdem man

beide zuvor gemengt hatte. Man passt den übrigen Theil des Apparates an, und das über Chlorcalcium getrocknete Gas fällt in trockne Flaschen oder begiebt sich in einen Woulf'schen Apparat und löst sich in Wasser auf.

Die Reaction erfolgt von selbst (bei + 25°), wenn man einige Augenblicke wartet; aber man kann sie ohne Furcht sogleich beginnen lassen, wenn man eine einzige glühende Kohle unter den Entwickelungsballon bringt. Man erwärmt nachher dergestalt, dass man die Temperatur von + 45° bis 50° nicht übersteigt.

Die Operation ist zu Ende, wenn das Gemenge sich entfärbt. Bei dieser Reaction ist die chlorige Säure mit Kohlensäure gemengt.

Ich gebe es dessenungeachtet als Bereitungsverfahren an, weil die Entwickelung mit ausserordentlicher Leichtigkeit erfolgt und weil die auf diese Weise erhaltene chlorige Säure zu fast allen Versuchen, welche man damit anstellen kann, hinreicht.

Zuweilen gehen im Apparate Erschütterungen vor, sie nehmen aber niemals den Charakter heftiger Explosionen an, die z. B. die Untersuchungen, welche man mit der Unterchlorsäure anstellt, so gefährlich machen.

Will man chlorige Säure frei von Kohlensäure erhalten, so muss man statt der Weinsteinsäure arsenige Säure nehmen. Alsdann sind aber die Verhältnisse nicht dieselben. Man muss nehmen: arsenige Säure 15, chlorsaures Kali 20. Man verwandelt sie zusammen in ein feines Pulver, macht daraus mit Wasser einen flüssigen Teig und setzt ein Gemenge von Salpetersäure 60 und Wasser 20 hinzu. Das Ganze wird in einen Ballon von gleichem Rauminhalte, wie der vorige war, gebracht, und dieser wird ebenfalls bis an den Hals damit angefüllt. Man erwärmt mit derselben Vorsicht und noch besser im Wasserbade.

Die Salpetersäure muss rein und frei von aller Beimengung von Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure sein, sonst müsste man den Ballon mehrere Stunden in kaltem Wasser lassen. Es bildet sich alsdann Unterchlorsäure, welche den Ballon stark erschüttert, ohne ihn jemals zu zersprengen. Aber nachdem man diese Zeit über gewartet hat, kann man den Ballon anpassen und die Operation wie bei der reinen Salpetersäure betreiben.

Wenn man die angegebenen Vorsichtsmaassregeln streng befolgt, so schreitet die Operation auf eine sehr einfache Weise vor, wie es bei einer Entwickelung von Chlor oder Kohlensäure geschehen kann. Man muss sich jedoch gegen Erschütterungen sicher stellen, welche den Bruch einer Flasche vom Woulf'schen Apparate, jedoch ohne heftiges Herumschleudern, herbeiführen können. Dieser Zufall begegnete mir nur zweimal bei meinen drittehalbmonatlichen Untersuchungen, bei denen ein und zuweilen zwei Entwickelungsapparate jeden Tag vom Morgen bis zum Abende in Thätigkeit waren. Man verhütet jeden Zufall dadurch, dass man den Apparat mit einem doppelt zusammengelegten Tuche bedeckt, was noch ausserdem den Vortheil darbietet, dass man das Gas vor der sehr schnellen Einwirkung des Lichtes bewahrt.

Ausserdem muss man noch die angegebenen Verhältnisse genau beobachten. Ich habe sie in Folge sehr zahlreicher Versuche, nicht ohne alle Gefahr für mich, bestimmt.

Eigenschaften der chlorigen Säure. Die chlorige Säure ist ein Gas von ziemlich dunkler grünlich-gelber Farbe. Ihr Geruch reizt die Kehle und Lungen sehr. Sie kann mit der Unterchlorsäure verwechselt werden. Sie entfärbt das Lakmuspapier und den schwefelsauren Indigo. Sie wird durch die Einwirkung eines Frostgemenges von Eis und Kochsalz nicht flüssig. Kleine Tropfen von condensirter Flüssigkeit, die ich bei zwei Operationen erhielt, rührten von ein wenig Unterchlorsäure her, die das Gas immer bei den angegebenen Verfahrungsarten begleitet, die sich aber nicht mehr bildet, wenn man ein chlorigsaures Salz durch eine Säure zersetzt.

Die wässrige Auflösung hat einen ätzenden Geschmack. Sie ist grün, wenn das Gas in geringer Menge vorhanden ist, von sehr dunkler goldgelber Farbe, wenn das Wasser das Fünf- oder Sechsfache seines Volumens von dem Gase aufgenommen hat, was die Grenze ihrer Löslichkeit zu sein scheint. Bei $+ 20°$ macht diese Lösung nach einigen Augenblicken gelbe Flecken auf der Haut.

Einige Gasblasen reichen hin, um 1 Litre Wasser zu färben. Diess ist ein Färbevermögen, das nur mit dem der löslichen chromsauren Salze verglichen werden kann.

Es war unmöglich, dieses Gas durch den Kugelapparat zu analysiren, welchen Gay-Lussac so glücklich bei der Analyse der Unterchlorsäure ClO_4 angewandt hat.

In diesem Apparate wandelt sich die chlorige Säure in Chlor, Sauerstoff und Ueberchlorsäure um. Die letztere widersteht nachher der Hitze einer in einer Länge von 40 Centimetern bis zum Rothglühen erhitzten Glasröhre.

Die Bestimmung der Bestandtheile aber erfolgt ohne Mühe mit Hülfe einer kleinen, mit metallischem Kupfer angefüllten und zuvor gewogenen Glasröhre. Das gehörig getrocknete Gas gelangt in die Röhre, welche in einer Länge von 7 bis 8 Centimetern erhitzt sein muss.

Das Mittel von drei Analysen gab 60,15 p. C. Chlor.

Die Rechnung giebt 59,65 p. C., bei der Annahme, dass das Gas aus 1 Aeq. Chlor und 3 Aeq. Sauerstoff besteht.

Das vollkommen getrocknete Gas besitzt eine Dichtigkeit von 2,646, als das Mittel von zwei ganz übereinstimmenden Versuchen.

Diese Dichtigkeit lässt eine Verdichtung von 2 Vol. Chlor und 3 Volumen Sauerstoff zu 3 Volumen gasförmiger Säure vermuthen.

Die freiwilligen Umwandlungen der chlorigen Säure werden in einem besondern Capitel angegeben.

Die chlorige Säure im gasförmigen Zustande detonirt beim Zusammentreffen mit den meisten Metalloïden, dem Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor und Arsenik. Jod absorbirt sie und giebt ein Gemenge von Chlorjod und Jodsäure. Die letztere, von einer ausgezeichneten und perlmutterglänzenden Weisse, konnte niemals krystallisiren, obwohl sie wieder aufgelöst und mehrmals einer langsamen Abdampfung über Schwefelsäure ausgesetzt worden war.

Brom ist ohne Einwirkung. Die Metalle sind rücksichtlich des Gases ohne Wirksamkeit. Auch Kupfer, Blei, Zinn, Antimon, Silber, Zink und Eisen, wenn sie in feinen Feilspänen damit zusammengebracht werden, bleiben eine Stunde und länger in dem Gase, ohne sich zu verändern. Quecksilber macht eine Ausnahme. Es absorbirt das Gas bei gewöhnlicher Temperatur, ohne einen Rückstand zu lassen.

Baryt und Aetzkalk absorbiren die chlorige Säure nur äusserst langsam.

Silberoxyd bewirkt sogleich die Zersetzung des Gases.

Bleioxyd, Kupferoxydul und Quecksilberoxydul reagiren nicht sogleich.

Die chlorige Säure, in Wasser aufgelöst, giebt mit den Metallen sehr von einander verschiedene Resultate. So giebt Quecksilber Oxychlorüre, das Kupfer ein Gemenge von chlorsaurem Salze und Chlorür. Zink und Blei geben anfangs Chlorüre und chlorigsaure Salze. Wenn aber die chlorige Säure im Ueberschusse ist, zersetzt, sowie sie sich in Chlorsäure umwandelt, letztere das chlorigsaure Salz, und man findet endlich nur noch chlorsaures Salz und Chlorür.

Antimon wird nicht angegriffen, so lange auch das Zusammentreffen dauert. Es stellt sich in dieser Beziehung neben das Gold und das Platin und hinter mehrere Metalle, die es beständig durch seine allgemeine Verwandtschaft übertrifft.

Die zu den vier letzten Abtheilungen gehörigen Metalloxyde bilden beim Zusammentreffen mit aufgelöster chloriger Säure kein chlorigsaures Salz. Sie geben bald Oxychlorüre, wenn man von niederen Oxyden ausgeht, bald Gemenge von Chlorüren und chlorsauren Salzen.

Kali, Natron und Baryt erfordern nicht weniger als eine Stunde, um sich mit der aufgelösten Säure zu verbinden. Sie bilden alsdann ganz bestimmte Salze, vermittelst deren man alle chlorigsauren Salze erhalten kann, deren Untersuchung weiter unten folgen wird.

Aufgelöste chlorige Säure ist ohne Reaction auf die Salzlösungen der erdigen und alkalischen Metalle. Eben so ist es mit dem Zink, dem Quecksilberoxydul und dem Quecksilberchlorid.

Zinnchlorür geht in Zinnchlorid über. Salpetersaures Manganoxydul und Manganchlorür gehen langsam in Mangansuperoxyd und Manganchlorid über. Eben so ist es mit dem essigsauren Bleioxyd. Basisches essigsaures Bleioxyd giebt sehr schnell Bleisuperoxyd.

Die Eisenoxydulsalze gehen nach und nach in Eisenoxydsalze über.

Die Kupfersalze, das salpetersaure, essigsaure und schwefelsaure, so wie das Chlorkupfer, werden grün, dem Anscheine nach ohne alle andere Reaction.

Bei den Gold- und Platinsalzen findet gar keine Reaction statt.

Chlorigsaures Kali. Wenn man aufgelöste chlorige Säure auf Aetzkali reagiren lässt, so nimmt, wenn die Säure in grossem Ueberschusse vorhanden ist, die Flüssigkeit eine ziemlich intensive rothe Farbe an. Wenn man sie in diesem Zustande concentrirt, so entwickelt sich die überschüssige chlorige Säure und es bleibt neutrales chlorigsaures Kali zurück. Es scheint daher, dass sich zuerst doppelt-chlorigsaures Kali bildet. Die rothe Farbe verschwindet beim Abdampfen. Setzt man nach und nach chlorige Säure zu Kali im Ueberschusse zu, so ist eine ganze Stunde erforderlich, wenn die Säure wirklich ein chlorigsaures Salz bilden soll. Obgleich die Flüssigkeit sich fast sogleich entfärbt, so findet man bei Untersuchung der Reactionen, dass sich noch nicht chlorigsaures Kali gebildet hat. So erzeugt salpetersaures Bleioxyd, statt einen chlorigsauren Niederschlag zu geben, einen gelblich-weissen Niederschlag, welcher sehr schnell braun wird und sich in Superoxyd umwandelt.

Wenn die Säure im Ueberschusse erhalten oder mehrmals nach einander zugesetzt worden ist, bis die Flüssigkeit etwas gefärbt bleibt, so hat man in der Flüssigkeit chlorigsaures Kali, welches sich immer theilweise beim Abdampfen in chlorsaures Salz und Chlorür zersetzt:

$$3\,ClO_3, KO = ClK + 2\,ClO_5, KO.$$

Die Umwandlung in chlorsaures Salz ist vollständig, wenn man im luftleeren Raume oder über Schwefelsäure langsam abdampft. Wenn man aber bei freiem Feuer schnell bis zur völligen Trockenheit abdampft, so bildet sich nur eine geringe Menge von Chlorür. Bei + 160° wandelt sich das getrocknete chlorigsaure Salz in chlorsaures und in Chlorür um. Es nimmt im Augenblicke dieser Umwandlung eine sehr bestimmte grünlich-gelbe Färbung an. Das chlorigsaure Kali zerfliesst.

Mit dem chlorigsauren Kali wurde keine Analyse angestellt, wohl aber mit den nicht sehr löslichen chlorigsauren Salzen, die es durch doppelte Zersetzung giebt.

Chlorigsaures Natron. Es zeigt dieselben besonderen Eigenschaften wie das chlorsaure Kali, nur widersteht es einer höhern Temperatur. Es wird erst bei 250° ganz zersetzt. Es färbt sich ebenfalls im Augenblicke seiner Zersetzung und schmilzt ein wenig vorher. Es zerfliesst.

Chlorigsaurer Baryt. Aetzbaryt verbindet sich sehr gut mit chloriger Säure und giebt ein sehr lösliches Salz.

Die Verbindung wird sehr langsam bewerkstelligt. Man erhält dieses chlorigsaure Salz fast ganz frei von Chlorür, wenn man schnell abdampft, bis sich ein Häutchen bildet, und es nachher in den luftleeren Raum bringt. Geschähe die Abdampfung langsam, so würde man zuerst Krystalle von chlorsaurem Kali erhalten, aber die Mutterlaugen würden nachher eine grosse Menge von unzersetztem chlorigsaurem Salze absetzen.

Der chlorigsaure Baryt wird bei + 235° zerstört.

Die Analyse des chlorigsauren Baryts wurde durch Umwandlung desselben in schwefelsauren Baryt vermittelst verdünnter Schwefelsäure angestellt.

ClO_3, BaO giebt 85,82 p.C. schwefelsaures Salz.
Erster Versuch 85,07.
Zweiter Versuch 85,26.

Chlorigsaurer Strontian. Der chlorigsaure Strontian wird wie der chlorigsaure Baryt erhalten. Er zersetzt sich bei langsamer Abdampfung nicht so leicht wie dieser und widersteht eben so gut einer schnellen Abdampfung. Er ist zerfliesslich. Er zersetzt sich bei + 208° in chlorsaures Salz und Chlorür.

Seine Analyse durch Schwefelsäure gab:

ClO_3, SrO giebt 82,65 p.C. nach der Rechnung.
Erster Versuch 82,34.
Zweiter Versuch 82,09.

Die kohlensauren Salze von Kali, Natron, Baryt, Strontian und Kalk widerstehen der chlorigen Säure.

Chlorigsaures Bleioxyd. Wenn man die chlorige Säure, welche man durch Weinsteinsäure, chlorsaures Kali und Salpetersäure bereitet hat, mit Aetzkali sättigt, so hält die Flüssigkeit eine beträchtliche Menge von kohlensaurem Kali zurück, welches aus der sich zugleich mit der chlorigen Säure entwickelnden Kohlensäure entstand. Man kann dieses kohlensaure

Salz durch Baryt fällen, oder die aufgelöste chlorige Säure unmittelbar durch Aetzbaryt sättigen. Es scheidet sich alsdann kohlensaurer Baryt ab, welcher niederfällt, und eine Auflösung von chlorigsaurem Baryt. Setzt man alsdann diesem letztern Salze eine Auflösung von völlig neutralem salpetersaurem Bleioxyd zu, so erfolgt ein reichlicher Absatz von Flittern, die eine schöne schwefelgelbe Farbe besitzen. Diese sind chlorigsaures Bleioxyd. Es ist vortheilhaft: 1) chlorigsauren Baryt mit einem grossen Ueberschusse von chloriger Säure zu haben; 2) keinen Ueberschuss von salpetersaurem Bleioxyd zuzusetzen, welcher das chlorigsaure Salz etwas löslich machen würde.

Das niedergefallene chlorigsaure Bleioxyd wird auf einem Filter gesammelt und mit destillirtem Wasser gewaschen.

2 Liter einer Auflösung, die mit durch Weinsteinsäure erhaltener chloriger Säure gesättigt war, gaben auf diese Weise bis auf 60 und 70 Gr. sehr reines chlorigsaures Salz.

Das chlorigsaure Bleioxyd wurde, wie die vorigen, durch Umwandlung in schwefelsaures Salz analysirt.

Die Rechnung giebt	88,70 p. C. schwefelsaures Salz.
Erster Versuch	88,77.
Zweiter Versuch	88,56.
Dritter Versuch	88,75.
Vierter Versuch; chlorigsaures Salz erzeugt aus ClO_4	88,80.
Fünfter Versuch; chlorigsaures Salz erzeugt aus $2ClO_5, ClO_3$	88,91.

Das chlorigsaure Bleioxyd wird bei + 126° mit einer Art Explosion zersetzt. Wenn man es mit Schwefelwasserstoff behandelt, so wird es zuerst schwarz, aber fast sogleich wird das Schwefelblei durch seine Umwandlung in schwefelsaures Salz weiss.

Das chlorigsaure Bleioxyd setzt der zersetzenden Einwirkung der Säuren einigen Widerstand entgegen. Indessen entwickelt mit ihrem Volumen Wasser verdünnte Schwefelsäure die chlorige Säure daraus sehr gut, besonders bei einer Temperatur von + 40° bis + 50°.

Dieses Verfahren muss selbst vor allen denen den Vorzug erhalten, die angegeben wurden, um ClO_3 völlig rein zu erhalten. Man richtet einen kleinen Woulf'schen Apparat ein, macht einen Teig aus dem chlorigsauren Salze und der Säure, bringt diesen Teig in den Ballon und setzt später vermittelst einer Sförmigen Röhre von Neuem Schwefelsäure zu. Es bleibt in dem Ballon nur schwefelsaures Bleioxyd und ein wenig chlorige Säure zurück, welche durch die Schwefelsäure sehr stark zurückgehalten wird und die man ohne Anwendung einer Hitze nicht austreiben kann, welche hinreichend ist, um sie zu zersetzen. Es bildet sich weder Chlorsäure noch Ueberchlorsäure, das Gas ist rein wie die Kohlensäure eines kohlensauren Salzes.

Chlorigsaures Silberoxyd. Das chlorigsaure Silberoxyd wird wie das chlorigsaure Bleioxyd durch doppelte Zersetzung eines alkalischen Chlorsalzes und des salpetersauren Silberoxyds erhalten. Aber das alkalische chlorigsaure Salz muss, statt einen Ueberschuss von Säure zu haben, einen Ueberschuss von Basis besitzen, sonst bewirkt die chlorige Säure, welche auf alle löslichen Silbersalze reagirt, indem sie chlorsaures Salz und Chlorür bildet, hierbei dieselbe Zersetzung. Anstatt aber sich zu beschränken, schreitet diese unablässig vorwärts. Chlorige Säure im Ueberschusse bildet Chlorsäure. Diese entwickelt chlorige Säure, welche eine neue Menge von chlorsaurem Salze und Chlorür erzeugt. Nach und nach ist Alles zersetzt.

Bei Anwendung eines Ueberschusses von Alkali ist das niedergefallene chlorigsaure Silberoxyd mit Silberoxyd gemengt. Da aber das chlorigsaure Silberoxyd in siedendem Wasser löslich ist, so kocht man den Niederschlag, filtrirt ihn und erhält nach dem Erkalten gelbe Flittern von reinem chlorigsaurem Salze in reichlicher Menge.

Das ganz neutrale chlorigsaure Silberoxyd wird durch Sieden nicht zersetzt. Wenn man es bei + 105° trocknet, so explodirt es. Mit Schwefelblumen gemengt und mit einem Glasstabe umgerührt, bewirkt es die Entzündung des Schwefels. Das chlorigsaure Bleioxyd bringt dieselbe Erscheinung hervor.

Das chlorigsaure Silberoxyd wurde durch Umwandlung desselben in Chlorür vermittelst verdünnter Chlorwasserstoffsäure analysirt. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure erzeugt eine wirkliche Explosion.

Die Rechnung giebt	81,77 p. C.	Chlorsilber.
Erster Versuch	81,42.	
Zweiter Versuch	81,40.	

Vergebens versuchte ich, das chlorigsaure Quecksilberoxyd zu bilden.

Das chlorigsaure Kali reagirt auf das aufgelöste Quecksilberchlorid wie das reine Kali, und es entwickelt sich chlorige Säure. Das chlorigsaure Silberoxyd giebt auch Silberchlorür, chlorige Säure und Quecksilberoxyd. Die chlorige Säure reagirt nachher auf das im Ueberschusse befindliche chlorigsaure Salz und bildet chlorsaures Salz.

Die Mangansalze geben beim Zusammentreffen mit einem alkalischen chlorigsauren Salze Mangansuperoxyd. Mit den Eisensalzen ist diess auch der Fall. Die Kupfersalze werden grün. Kupferchlorür wird beim Zusammentreffen mit chlorigsaurem Silberoxyd grün und bildet einen Absatz von Chlorsilber. Es entwickelt sich aber unaufhörlich chlorige Säure.

Die chlorigsauren Salze von Kalk, Zink und Mangan würde man ohne Zweifel leicht erzeugen, ich glaubte aber, das Studium der Salze nicht weiter fortsetzen zu müssen.

Die chlorigsauren Salze sind ziemlich schwer von einem Gemenge von chlorsaurem Salz und Chlorür zu unterscheiden, welches unter dem Einflusse einer kräftigen Säure ein Gemenge von Chlor und Chlorochlorsäure giebt. Nun trifft aber diese Säure fast in allen ihren Eigenschaften mit der chlorigen Säure zusammen. Wenn man aber mit ihrem acht- bis zehnfachen Gewichte Wasser verdünnte Schwefelsäure anwendet, so bringt man keine Reaction auf ein Gemenge von chlorsaurem Salze und Chlorür hervor, während man immer ein chlorigsaures Salz zersetzt. Es entwickelt sich reine chlorige Säure.

Unterchlorsäure unterscheidet sich von chloriger Säure durch die Bildung von chlorsauren Salzen beim Zusammentreffen mit den Basen.

Chlorochlorsäure unterscheidet sich durch die Menge von chlorsaurem Salze und die geringere Menge von chlorigsaurem Salze. Die Auflösungen dieser drei Verbindungen zeigen keinen andern unterscheidenden Charakter als den der Analyse. Wenn man aber das Gas entwickelt hat, so unterscheiden die heftige Explosion der Unterchlorsäure und der Chlorochlorsäure,

so wie das völlige Zerfallen derselben in ihre Elemente, Chlor und Sauerstoff, dieselben von der chlorigen Säure, die sich unter denselben Umständen, nur mit einer geringern Erschütterung, zersetzt und immer Ueberchlorsäure bildet.

Diese drei Verbindungen, die chlorige Säure, die Unterchlorsäure und die Chlorochlorsäure, unterscheiden sich vom Chlor und der unterchlorigen Säure 1) durch ihren Geruch und ihre Farbe; 2) durch ihr Entfärbungsvermögen, welches bei Anwesenheit einer Auflösung von arseniger Säure fortdauert und fortwährend auf den schwefelsauren Indigo reagirt, wie viel man auch arsenige Säure zusetzt.

Einwirkung des Lichtes auf die Sauerstoffverbindungen des Chlors. Wenn man chlorige Säure, Unterchlorsäure und Chlorochlorsäure in Wasser auflöst und sie der directen Einwirkung des Sonnenlichtes aussetzt, so wandeln sich diese Säuren in einigen Stunden in Chlorsäure unter Entwickelung einer geringen Menge von Chlor und Sauerstoff um.

Werden diese Auflösungen dem zerstreuten Lichte ausgesetzt, so erleiden sie dieselbe Umwandlung, aber so langsam, dass es dazu mehrerer Monate bedarf.

Werden aber dieselben Säuren in völlig trockne und dem Sonnenlichte ausgesetzte Flaschen eingeschlossen, so wandeln sie sich in Ueberchlorsäure, Chlor und Sauerstoff um. Die Ueberchlorsäure setzt sich an den Wänden der Flasche in ganz deutlichen Krystallen ab. Diese Umwandlung ist besonders leicht bei der chlorigen Säure zu bemerken, welche man in grosser Menge bereitet, ohne dass man heftige Explosionen zu befürchten hat.

Diese Umwandlung erfolgt auch an dem zerstreuten Lichte, wiewohl langsamer. Modificirt man aber die Einwirkung des Lichtes, indem man die Flasche mit chloriger Säure als völlig trocknes Gas in eine umgestürzte, mit Wasser angefüllte Glocke hineinbringt, welche man unaufhörlich so erkältet, dass die Temperatur des Wassers nicht + 20° übersteigt, so erhält man statt der Ueberchlorsäure eine Flüssigkeit von röthlich-brauner Farbe, welche an den Wänden der Flasche herabrinnt und sich im untern Theile ansammelt.

Diese Flüssigkeit, welche nach einigen Tagen sich in Ueberchlorsäure, selbst in einem dunkeln Schranke, umwandelt, ist

eine eigenthümliche Verbindung von Chlor und Sauerstoff. Sie detonirt in der Wärme nicht, wird aber zersetzt. Ihre Bildung zeigt, dass sie einen höhern Siedepunct als die Unterchlorsäure und selbst als die Chlorochlorsäure haben muss.

Beim Zusammentreffen mit feuchter Luft verbreitet sie so reichliche Dämpfe, dass einige Tropfen hinreichen, um einen eben erst benetzten Saal mit Dämpfen anzufüllen.

Die Zusammensetzung dieses Productes wird durch 2 Aeq. Ueberchlorsäure und 1 Aeq. chlorige Säure dargestellt. Und in der That zersetzt sie sich beim Zusammentreffen mit einer Kalilösung in überchlorsaures und chlorigsaures Kali:

$$2\,ClO_7 + ClO_3.$$

Diese Zersetzung giebt ein sehr einfaches Mittel zur Analyse ab.

Eine Flasche von 2 Litern wird mit völlig getrockneter chloriger Säure in gasförmigem Zustande angefüllt. Die Flasche wird in Wasser gebracht, so dass sie der Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt ist (die Sonnenstrahlen des Morgens reagiren weit wirksamer als die des Nachmittags). Man vermeidet sorgfältig die Erwärmung des Wassers. Nachher, wenn eine etwas beträchtliche Menge von rother Flüssigkeit sich gebildet hat, wird die Flasche in ein Frostgemenge von Eis und Kochsalz gebracht. Die rothe Flüssigkeit wird in der Kälte nicht fest, sie verliert aber an Tension. Man lässt nachher in die erkaltete Flasche trockne kohlensäurefreie Luft treten, nachher sättigt man nach und nach die rothe Flüssigkeit, welche ich Chlorüberchlorsäure nennen will. Das Zusetzen von Kali wird behutsam fortgesetzt, bis die Flüssigkeit alkalisch bleibt und nicht mehr entfärbt.

Es bildet sich überchlorsaures Kali und chlorigsaures Kali. Das letztere Salz aber ist in Alkohol von 38° löslich, während das überchlorsaure Kali unlöslich ist. Man sammelt darauf die vermittelst Alkohol gebildeten Salze, nachher scheidet man das lösliche Product, das chlorigsaure Salz, von dem unlöslichen Producte, dem überchlorsauren Salze, ab und glüht es auf allen Seiten in einem Platintiegel. Es ist vortheilhaft, zu dem chlorigsauren Salze Chlorwasserstoffsäure zuzusetzen.

Ich habe auf diese Weise bei drei Versuchen gefunden, dass die von dem überchlorsauren Salze gegebene Menge von

Chlorür doppelt so gross ist als die von dem chlorigsauren Salze gegebene.

Wird der Einfluss des Lichtes zu lange fortgesetzt, so verschwindet die Chlorüberchlorsäure und wird durch Ueberchlorsäure ersetzt.

Die Unterchlorsäure erleidet dieselbe Umwandlung, aber erst, nachdem sie länger der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt war.

Um die Flaschen genauer zu verschliessen, kann man die Stöpsel derselben mit Talg bestreichen. Man muss sich aber in Acht nehmen, dass man die so mit Talg bestrichenen Stöpsel nicht mit Chlorüberchlorsäure zusammentreffen lässt. Letztere wirkt nämlich auf das Talg und erzeugt einen explodirenden schwarzen Körper, welcher die Flaschen bei dem Oeffnen in Stücke zersprengt. Hat man die Bildung dieses schwarzen Körpers bemerkt, so muss man den Hals der Flasche in siedendes Wasser tauchen und sich entfernen. Zuweilen zerspringt die Flasche, aber am gewöhnlichsten wird der Stöpsel herausgetrieben und der schwarze Körper zerstört.

Die merkwürdigen Eigenschaften der Chlorüberchlorsäure liessen mich die Natur eines sehr interessanten Phänomens begreifen, das ich zuerst an einer wässrigen Lösung von chloriger Säure beobachtet habe, das sich aber ebenfalls bei der Auflösung der Unterchlorsäure und Chlorochlorsäure zeigt. Dieses Phänomen ist folgendes: Wenn man in einen Ballon von 8 bis 10 Litern Rauminhalt ein wenig Wasser giesst und ihn so schüttelt, dass man die innere Luft mit Feuchtigkeit sättigt, so sieht man fast sogleich, wenn man nachher einige Grammen einer wässrigen Lösung von chloriger Säure hineinbringt, die höchstens ihr Volumen Gas in Auflösung hält, von dem Boden des Ballons sehr dichte weisse Dämpfe ausgehen, welche unmerklich aufsteigen, den ganzen Raum des Gefässes anfüllen und endlich aus demselben heraustreten. Man erhält so vermittelst einiger Blasen eines fremdartigen Gases, das in einem verhältnissmässig unermesslichen Raume verbreitet ist, das Bild eines dicken Nebels, und doch ist das Gas bei seinem Hineinbringen schon mit Feuchtigkeit gesättigt.

Diese Erscheinung dauert ungefähr eine halbe Stunde. Sie erfolgt in einer Atmosphäre von Wasserstoff, Kohlensäure oder Sauerstoff eben so gut wie in gewöhnlicher Luft.

Die feste Ueberchlorsäure verbreitet einigen Rauch an der Luft. Aus ihr könnte man diesen nebligen Zustand durchaus nicht erklären. Die Ursache davon liegt gewiss in der Chlorüberchlorsäure, welche hier nur ein transitorischer Körper ist, der sich nach und nach bildet und das Phänomen bewirkt.

Diese Thatsache beweist ausserdem den physikalischen Einfluss, welchen eine ausserordentlich geringe Menge von Substanz ausüben kann, so wie das thätige Dazwischentreten gewisser Producte, die selbst nur eine ihrer Dauer nach nicht zu beurtheilende und oft nicht bemerkbare Existenz haben.

Die Chlorsäure wandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur eben so wohl wie die vorhergehenden Säuren in Ueberchlorsäure um.

Diese Umwandlung war binnen 2 Monaten für 50 Gr. sehr concentrirte Säure, die unter einer Glasglocke über concentrirter Schwefelsäure bewahrt wurden, vollständig. Die Glocke bedeckte sich mehrmals mit sehr feinen weissen Krystallen von Ueberchlorsäure.

Zersetzung des überchlorsauren Kali's und des chlorsauren Kali's durch die Wärme. Döbereiner hatte geglaubt, dass sich bei der Zersetzung des überchlorsauren Kali's eine eigenthümliche Verbindung bilde. Als ich die chlorigsauren Salze und ihre eigenthümliche Stabilität bei Anwesenheit von desoxydirenden Agentien entdeckte, so war ich der Meinung, dass das überchlorsaure Salz in das chlorigsaure Salz durch Zersetzung übergehe, und ich wurde anfangs darin bestärkt, als ich chlorige Säure im gasförmigen Zustande in dem geschmolzenen und nachher mit Schwefelsäure behandelten überchlorsauren Kali wiederfand. Als ich aber später mit Sorgfalt die Temperatur untersucht hatte, wobei sich die hauptsächlichsten chlorigsauren Salze zersetzten, so bemerkte ich, dass diese Temperatur weit unter der war, wobei sich die chlorsauren Salze selbst zersetzen. Ich untersuchte daher von Neuem das Product von dem Schmelzen des überchlorsauren Kali's, welches eine beginnende Zersetzung erlitten hatte, und ich erkannte

darin sogleich die Wiedererzeugung des chlorsauren Kali's, welches sich in Krystallen daraus abschied, die durch Schwefelsäure roth gefärbt waren. Ich halte es für unnöthig, beizufügen, dass das überchlorsaure Kali probirt und mit besonderer Aufmerksamkeit bereitet worden war.

Die chlorige Säure, welche ich durch Schwefelsäure zu erhalten geglaubt hatte, rührte von der Anwesenheit des Chlorürs her, womit die nachher auf die Chlorsäure reagirende Säure die Chlorochlorsäure erzeugt.

So geht das überchlorsaure Kali, ehe es gänzlich zerstört wird, zuerst in chlorsaures Kali über

Dieser Versuch liess mich vermuthen, dass die Menge von Sauerstoff, welche man von dem chlorsauren Kali abscheiden musste, um daraus die möglichst grösste Menge von überchlorsaurem Salze zu erhalten, zu hoch angenommen worden war. Die von Sérullas angegebenen Anzeigen wurden unzuverlässig, weil das überchlorsaure Kali von dem chlorsauren bis zu seiner völligen Zersetzung begleitet ist.

Ich fand, dass man bis auf 50 und 53 p. C. überchlorsaures Kali statt der von Sérullas angegebenen 44 und der von Liebig auf 45 angeschlagenen erhalten konnte.

Es ist genug, $9\frac{1}{2}$ Ltr. Sauerstoff von 100 Gr. chlorsaurem Kali statt der 13 Ltr. zu entfernen.

Wenn man das chlorsaure Kali als bestehend aus einer Verbindung von überchlorsaurem u. chlorigsaurem Kali $2 ClO_5, KO = ClO_7 KO + ClO_3, KO$ betrachtet und annimmt, dass bei der ersten Anwendung der Wärme blos das chlorigsaure Kali zerstört wird, so müsste man 56 p. C. überchlorsaures Kali erhalten. Die durch den Versuch gegebene Menge kommt diesem Resultate sehr nahe.

Constitution der Sauerstoffverbindungen des Chlors. Wenn man die untersuchten Verbindungen zusammenstellt und ihrer Formel den einfachsten Ausdruck giebt, so erhält man folgende Reihe:

ClO_3, chlorige Säure;
ClO_4, Unterchlorsäure;
Cl_3O_{13}, Chlorochlorsäure;
ClO_5, Chlorsäure;

$Cl_3 O_{17}$, Chlorüberchlorsäure;
$Cl\ O_7$, Ueberchlorsäure.

Man bemerkt aber beim ersten Anblicke, dass, wenn einige dieser Verbindungen ohne Mühe sich unter das gewöhnliche Gesetz der chemischen Proportionen bringen lassen, zwei derselben merklich davon abweichen. $Cl_3 O_{13}$ und $Cl_3 O_{17}$ bilden ganz neue Zahlenverhältnisse, welche man nicht unter die so einfachen Zahlen der unorganischen Chemie ohne reife Ueberlegung aufnehmen darf. Dieses Verhältniss zwischen Chlor und Sauerstoff bietet ausserdem den Nachtheil dar, dass es die Aufmerksamkeit von den sehr bestimmten Reactionen ablenkt, welche diesen Verbindungen angehören und durch welche sie den anderen Verbindungen des Chlors und Sauerstoffes nahe gebracht werden.

Ich musste diese Anomalien zu beseitigen suchen. Ich fand das Mittel dazu in den Reactionen dieser neuen Säuren selbst.

Die Principien, welche mich dabei geleitet haben, scheinen nicht allein auf die Sauerstoffverbindungen des Chlors, sondern auch auf die Verbindungen des Sauerstoffes mit den hauptsächlichsten Metalloïden anwendbar. Durch diese Principien wird eine so einfache Classification bewirkt, dass die Verbindungen des Chlors mit dem Sauerstoffe durch ihre Vervielfältigung zur Einfachheit gekommen sind. Eben so ist es mit den Stickstoffverbindungen und den Schwefelverbindungen der Fall, deren Anzahl täglich zunimmt und deren Nomenclatur bald dem glücklichsten Gedächtnisse entschwinden wird.

Der erste Punct, welchen man leicht feststellen kann, ist, dass man, wenn man auf die Sauerstoffverbindungen des Chlors das von Proust hinsichtlich der complicirten Oxyde, die von Dumas Salzoxyde genannt worden sind, entdeckte Princip anwendet, indem man alle diese Verbindungen durch Vereinigung der am wenigsten sauerstoffhaltigen Säure $Cl\,O_3$ mit der am meisten sauerstoffhaltigen $Cl\,O_7$ darstellt, folgende Reihe hat:

$Cl\,O_3$, chlorige Säure;
$Cl\,O_7$, Ueberchlorsäure;
$Cl\,O_3 + Cl\,O_7 = 2Cl\ O_5$, Chlorsäure;
$2\,Cl\,O_3 + Cl\,O_7 = Cl_3\,O_{13}$, Chlorochlorsäure;
$3\,Cl\,O_3 + Cl\,O_7 = 4Cl\ O_4$, Unterchlorsäure;
$Cl\,O_3 + 2\,Cl\,O_7 = Cl_3\,O_{17}$, Chlorüberchlorsäure.

Man muss bemerken, dass diese Art, die Säuren des Chlors durch Formeln zu bezeichnen, in Beziehung zu ihren hauptsächlichsten Reactionen steht und sogleich an die Eigenschaften derselben erinnert.

Die Bildung des überchlorsauren Kali's war bisher eine unerklärte Thatsache. Es bildet sich auf Kosten des chlorsauren Kali's, unter dem Einflusse der Wärme oder der Elektricität, beim Zusammentreffen mit den kräftigen Säuren, wie z. B. der Schwefelsäure, kurz unter Umständen, die am wenigsten geeignet sind, die Ueberoxydirung des Chlors zu bewirken. Diese Bildung von überchlorsaurem Kali wird eine gewöhnliche Thatsache der Trennung.

Ohne die innige Anordnung der Elemente bestimmen zu wollen, aus welcher die zusammengesetzten Körper bestehen, muss man immer darin gewisse Prädispositionen erkennen, durch welche allgemeine Verhältnisse zwischen sehr zahlreichen und sehr verschiedenen Körpern festgestellt werden. Die Unbekanntschaft mit diesen Prädispositionen verdunkelt alle Reactionen und versetzt alle chemischen Verbindungen in ein wirkliches Chaos.

Die Zersetzung der Chlorochlorsäure, der Chlorüberchlorsäure und der Unterchlorsäure steht gleichfalls mit den sehr merkwürdigen Reactionen dieser Verbindungen sowohl bei dem Zusammentreffen mit Säuren, als auch bei dem mit Basen in Beziehung.

Bei allen diesen Verbindungen sind die chlorige Säure und die Ueberchlorsäure, beide im freien oder verbundenen Zustande, die beiden Grenzpuncte, von denen die anderen Säuren ausgehen oder bis zu denen sie sich erstrecken.

Es ist aber möglich, noch eine grössere Vereinfachung herbeizuführen, indem man in diesem Falle den Einfluss der Gruppirungen eintreten lässt, deren Princip Regnault in seinen Untersuchungen über die Aetherarten gelehrt hat.

Regnault gab den vollständigsten Beweis von dem Fortbestehen derselben Molecularzahl und von den Modificationen, die sie durch Einführung von Elementen veränderlicher Natur erleiden kann. Seine Entdeckung der Chlorschwefelsäure SO_2Cl und die später gemachte der Jodschwefelsäure SO_2J

haben gleichfalls bewiesen, dass die unorganischen Gruppirungen ebenfalls fortbestehen und sich ebenfalls modificiren. Endlich konnte man bei der Erklärung, die Regnault von dem Acetal und dem Methylal gegeben hat, begreifen, wie zwei oder drei Molecüle derselben Gruppirung, die einen modificirt durch Oxydation, die anderen unverändert gelassen, vereinigt bleiben und bei einem ziemlich complicirten Fortbestehen eine leicht zu begreifende Constitution zeigen können.

Alle diese Thatsachen finden ihre Anwendung in den Sauerstoffverbindungen des Chlors. Sie führen in dieselben ihren Charakter der Einfachheit und Verallgemeinerung ein. Es lässt sich daher ganz kurz so ausdrücken: Die Ueberchlorsäure, die einzige Gruppirung des Chlors und Sauerstoffes, modificirt sich durch Einführung von 1 Aeq. Chlor an die Stelle von 1 Aequivalent Sauerstoff. Man erhält alsdann die chlorige Säure $ClO_6Cl = 2ClO_3$, und die ganze Reihe der Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff lässt sich durch die Vereinigung mehrerer Molecüle der Ueberchlorsäure ausdrücken, von denen die einen durch die Anwesenheit des den Sauerstoff ersetzenden Chlors modificirt werden, während die anderen unverändert bleiben.

Die complicirten Molecüle werden bei ihren Reactionen zersetzt, die einfachen Molecüle modificiren sich und vereinigen sich mit einander. Das ist die genaue und summarische Geschichte aller dieser Verbindungen des Chlors und Sauerstoffes.

Wenn man diese Principien auf die Säuren des Stickstoffes und Schwefels anwendet, so erhält man SO_3, die Schwefelsäure, als die ursprüngliche Verbindung.

Wird 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Schwefel ersetzt, so erhält man SO_2S, die unterschweflige Säure; nachher durch Vereinigung dieser beiden:

$SO_3 + SO_2S = S_3O_5$, Säure von Langlois;
$2SO_3 + 7SO_2S = 4S_4O_5$, Säure von Fordos u. Gélis;
$2SO_3 + SO_2S = 4S\ O_2$, schweflige Säure;
$6SO_3 + SO_2S = 4S_2O_5$, Unterschwefelsäure;
SO_2Cl, Chlorschwefelsäure;
SO_2J, Jodschwefelsäure;
$SO_3 + SO_2Cl$, Chlordoppeltschwefelsäure von H. Rose.

Die Salpetersäure NO_5 ist die ursprüngliche Verbindung der Säuren des Stickstoffes. Um aber darin den Sauerstoff durch

Stickstoff zu ersetzen, muss man dem letztern einen Aequivalentwerth ertheilen, durch welchen er 3 Aeq. Sauerstoff gleich wird, $N = O_3$. Man hat daher folgende Reihe:

NO_5, Salpetersäure;
NO_2, $N = 2NO$, Stickstoffoxydul;
$NO_5 + NO = 2NO_3$, salpetrige Säure;
$NO_5 + 3NO = 4NO_2$, Stickstoffoxyd;
$3NO_5 + NO = 4NO_4$, Untersalpetersäure.

Wenn diese Grundsätze begründet sind, so muss man erwarten, dass noch mehr neue Verbindungen des Schwefels, des Chlors oder Stickstoffes mit Sauerstoff entdeckt werden. Man muss auch erwarten, dass noch andere Metalloïde in die Ueberchlorsäure und in die Salpetersäure eingehen.

Diese Principien würden alsdann den Vortheil haben, dass die schon sehr zahlreich vorhandenen Thatsachen classificirt würden und eine den neuen Entdeckungen ganz nahe Stelle erhielten, die bei der jetzigen Einrichtung der chemischen Classificationen geeignet scheinen, die Fortschritte der Wissenschaft zu hemmen.

LXIII.
Bemerkungen zu den Untersuchungen von Millon über die gegenseitige Einwirkung der Salpetersäure und der Metalle.

Von

GAY-LUSSAC.

(Ann. de chim. et de phys. Avril 1843. p. 385.)

Millon sagt in seiner Arbeit über die Einwirkung der Salpetersäure auf die Metalle Folgendes *):

„Während meiner Untersuchungen hatte ich Gelegenheit zu beobachten, dass völlig reine verdünnte Salpetersäure Kupfer, so wie mehrere andere Metalle, z. B. Quecksilber und Wismuth, nicht angreift. Diese Thatsache war neu. Man wusste wohl, dass Salpetersäure bei einem sehr hohen Grade von Concen-

*) S. dieses Journ. XXIX. 356.

tration einige Metalle, z. B. Eisen und Zinn, nicht angriff; aber die nämliche Säure in verdünntem Zustande wurde als eins der kräftigsten Oxydationsmittel betrachtet. Es ist diess jedoch nicht der Fall. Die allgemeinste Regel, welche man aufstellen kann, ist, dass reine Salpetersäure die Metalle nicht angreift, mit Ausnahme der Metalle der Alkalien."

„Man begreift leicht, dass dieser Satz näherer Erklärungen bedarf. Ich will zuerst die Thatsachen darstellen, welche ich Gelegenheit gehabt habe, rücksichtlich des Kupfers zu beobachten."

„Ich bediente mich bei meinen Versuchen des geschmolzenen und flüssig in's Wasser gegossenen Kupfers, so dass es granulirt war."

„Eine Salpetersäure von 1,07 spec. Gew. greift das Kupfer bei einer Temperatur von 20° nicht an. Leitet man aber einen Strom von Stickstoffoxyd auf das mit dieser Säure bedeckte Kupfer, oder besser noch, giesst man einige Tropfen einer concentrirten Auflösung von salpetrigsaurem Kali darauf, so beginnt das Kupfer angegriffen zu werden, und sobald der Anfang dazu gemacht worden ist, dauert die Einwirkung mehrere Stunden fort, wenn nur die Menge der Säure und des Metalles hinreichend ist. Wenn die Einwirkung nachlässt, so kann man sie wieder mittelst eines neuen Zusatzes von salpetrigsaurem Salze beleben. —— Ich zersetzte mitten in der Säure kohlensauren Kalk, Chlorcalcium, Schwefelkalium. Die Kohlensäure, das Chlor und der Schwefelwasserstoff entwickelten sich, ohne die Reaction zu bewirken." — — —

„Welches Product entsteht aber aus der Einwirkung des Stickstoffoxyds auf die Salpetersäure? Denn man sieht, darin liegt der wichtigste Theil des Problems. Die Frage wird durch einen sehr einfachen Versuch aufgelöst. Wenn man Stickstoffoxyd in Salpetersäure leitet und nachher die Flüssigkeit in ein Frostgemenge bringt, so kann man sie mit einem Alkali sättigen, ohne dass sich Stickstoffoxyd entwickelt. Es bildet sich ein salpetrigsaures Salz. Das Stickstoffoxyd bei Anwesenheit der Salpetersäure bildet daher nicht eine Auflösung, sondern eine wirkliche Verbindung. Diese salpetrige Säure bewirkt bei einer veränderlichen Temperatur, unter für die Auflöslichkeit ange-

messenen Bedingungen, die Oxydation der Metalle. Man begreift daher leicht, dass das Platin zugleich mit dem Silber angegriffen wird, wenn man ihre Legirung mit Salpetersäure behandelt hat. Der allgemeine Gang der von mir beschriebenen Oxydationen erklärt sich ohne Mühe. Die salpetrige Säure bildet salpetersaures Kupferoxyd, Quecksilberoxydul, Silberoxyd, die von der Salpetersäure, je nachdem sie sich bilden, zerstört werden. Da aber ihre Zerstörung Stickstoffoxyd erzeugt, so bildet das letztere mit der Salpetersäure eine neue Menge von salpetriger Säure, wodurch ein neues Angreifen derselben und eine neue Zerstörung erfolgt.“

„So pflanzt sich die Gasentwickelung fort. So lassen sich alle von mir angegebenen Phänomene, die beim ersten Anblicke so sonderbar sind, auf den ganz einfachen Fall einer aus Stickstoff und Sauerstoff bestehenden Säure zurückführen, die einem Metall den Sauerstoff abtritt. Wenn ich bei allen bis jetzt angeführten Phänomenen den Namen metallische Gährung noch nicht ausgesprochen habe, so geschah es nicht darum, weil die auffallenden Analogien dieser Erscheinungen mit den organischen Gährungen mir entgangen wären, sie werden vielmehr Allen aufgefallen sein, sondern ich habe mich absichtlich derselben enthalten. Die Phänomene, welche man bis jetzt unter den Namen Gährung, Verwesung, Fäulniss gruppirt hat, scheinen mir viel mehr durch ihren äussern Gang und, so zu sagen, durch ihre Form, als durch ihre Natur selbst sich zu nähern. Ich habe mich daher ihrer enthalten, um alle diese neuen Thatsachen nicht mit denen zusammenzuhäufen, welche man heut zu Tage den organischen Phänomenen beifügt. Ich habe mich dagegen bemüht, durch alle Mittel, über welche die Wissenschaft gebietet, in ihre innere Natur einzudringen und durch ihre Analyse dahin zu gelangen, sie mit den höheren und allgemeineren Thatsachen in Verbindung zu bringen, auf die sich zuletzt alle wirklichen Analogien stützen und auf welche die chemischen Erscheinungen immer zurückgeführt werden können, sie mögen nun einen organischen oder unorganischen Ursprung haben.“

Daher ist die wesentliche Thatsache, welche Millon aus seinen Untersuchungen ableitet, offenbar folgende: Wenn man eine Salpetersäure nimmt, die auf die Metalle, z. B. Kupfer, keine Einwirkung äussert, wie die von 1,07 spec. Gew., und

man setzt ein wenig salpetrigsaures Kali oder salpetrige Salpetersäure zu, so beginnt die Einwirkung sogleich durch die salpetrige Salpetersäure, welche das Kupfer oxydirt und es auflöst. Sogleich nachher bemächtigt sich die Salpetersäure des Kupferoxyds und setzt salpetrige Salpetersäure in Freiheit. Letztere aber erzeugt, wenn sie das Kupfer angreift, Stickstoffoxyd, welches mit der Salpetersäure wieder eine neue Menge von salpetriger Salpetersäure bildet u. s. w., so dass die Salpetersäure, die auf metallisches Kupfer immer ohne Einwirkung ist, ihre Wirksamkeit auf die Auflösung des Kupferoxyds und die beständige Wiedererzeugung von salpetriger Salpetersäure beschränkt. Kurz, die durch die salpetrige Salpetersäure eingeleitete Einwirkung dauert und pflanzt sich nach Art einer Gährung fort. Die reine Salpetersäure würde die Metalle nicht angreifen, und scheint sie dieselben anzugreifen, so rührt ihre Einwirkung von der darin enthaltenen salpetrigen Säure her.

Wir wollen jetzt sehen, ob es sich wirklich so verhält, wie Millon annimmt. Ich will nicht mit ihm über das Ganze seiner Theorie mich in Erörterungen einlassen, ich will mich vielmehr blos auf die Darlegung folgenden Versuches beschränken.

Ich bereitete zuerst Salpetersäure von 1,07 Dichtigkeit, die der von Millon ähnlich war. Als ich aber bemerkte, dass sie Kupferspäne ziemlich lebhaft bei einer Temperatur von 12° angriff, so verdünnte ich sie allmählig mit Wasser, und nur erst, als ihre Dichtigkeit auf 1,02 gebracht war, zeigte sie sich merklich ohne Einwirkung auf Kupferspäne. Andererseits verdünnte ich concentrirte Schwefelsäure mit ihrem acht- bis neunfachen Volumen Wasser. Ich brachte alsdann in zwei Glasröhren von demselben Durchmesser gleiche Mengen von Kupferspänen, in die eine derselben Salpetersäure, die keine Einwirkung zeigte, und in die andere ein eben so grosses Volumen verdünnter Schwefelsäure. Die beiden Röhren wurden sogleich neben einander in dasselbe kalte Wasserbad gestellt, um in jeder Röhre die Temperatur constant zu erhalten. Da die beiden Säuren ganz ohne Wirksamkeit auf das Kupfer schienen, so wurde zu einer jeden derselben dieselbe geringe Menge von salpetriger Salpetersäure zugesetzt, und sogleich wurde das Kupfer in beiden Röhren mit ausserordentlicher Schnelligkeit

angegriffen. Die beiden Flüssigkeiten schienen undurchsichtig und moussirend, wegen der grossen Anzahl von sich entwikkelnden kleinen Blasen. Die Einwirkung dauerte mehrere Stunden fort, und beständig zeigte sie sich wenigstens eben so stark bei der Schwefelsäure als bei der Salpetersäure. Die aufgelösten Kupfermengen waren auch beinahe dieselben.

Dieser Versuch scheint mir der Theorie von Millon nicht sehr günstig zu sein, wenigstens würde er eine Erklärung erfordern. Meiner Meinung nach beweist er blos, dass die salpetrige Salpetersäure oder die salpetrige Säure, wie man will, weniger stabil ist als die Salpetersäure, dass sie, selbst in sehr verdünntem Zustande, Kupfer und viele andere Metalle oxydirt, die nachher durch Säuren, welche als Oxydationsmittel ganz unwirksam sind, aufgelöst werden. Ohne Zweifel wird man, zufolge der grossen Unbeständigkeit der salpetrigen Salpetersäure, sich denken müssen, dass, wenn davon in der Salpetersäure vorhanden ist, sie vorzugsweise es ist, die zersetzt wird. Man kann aber nicht, wie Millon wollte, annehmen, dass die Salpetersäure an und für sich selbst ohne Wirksamkeit ist und dass sie nur bei der Anwesenheit einer geringen Menge von salpetriger Säure wirksam wird, die, nachdem sie die Einwirkung begonnen hat, sie nach Art eines Ferments fortsetzte Eine solche Rolle der salpetrigen Salpetersäure in Absicht auf die Salpetersäure ist nicht allein unnöthig, sie würde sogar der Oekonomie der Natur entgegen sein, welche niemals Umwege macht. Uebrigens ist es zu offenbar, dass die ganz von salpetriger Salpetersäure freie Salpetersäure sowohl in der Kälte als bei einer mehr oder minder hohen Temperatur das Angreifen der Metalle beginnen kann, und wenn sie es beginnt, so muss sie es auch aus noch stärkeren Gründen fortsetzen.

Indem ich übrigens diese kurzen Bemerkungen gebe, bin ich weit davon entfernt, Millon's Untersuchungen über die Einwirkung der Salpetersäure auf die Metalle ein wirkliches Verdienst abzusprechen. Ich glaube nur, dass die meisten von ihm beobachteten Thatsachen sich leicht erklären lassen, ohne dabei etwas Anomales zuzulassen.

LXIV.

Chemische Untersuchung einer auf den Blättern der Linde gesammelten zuckerigen Substanz.

Von

LANGLOIS.

(Ann. de chim. et de phys. Mars 1843. p. 348.)

Während der grossen Trockenheit, die im vorigen Jahre in den Monaten Mai und Juni herrschte, bedeckte sich die obere Fläche der Lindenblätter mit einer dicken und zuckersüssen Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit war in so reichlicher Menge vorhanden, dass sie in gewissen Stunden des Tages in Gestalt eines Regens niederfiel. Eine Linde von mittlerer Grösse hätte leicht mehrere Kilogrammen derselben geben können. Diese Zukkerbildung wurde von Fée beobachtet, welcher mich vermochte, sie zu studiren, da seine Arbeiten ihm damals nicht gestatteten, sich mit diesem Gegenstande zu beschäftigen. Eine nicht weniger reichliche Absonderung, deren Natur nicht untersucht worden ist, wurde auch bei anderen Bäumen, besonders beim Nussbaum, beobachtet.

Die zuckerige Materie der Lindenblätter löst sich in Wasser vollkommen auf. Die Auflösung gab nach dem Filtriren und Abdampfen bis zur Trockne als Product einen etwas gefärbten Sirup. Während des Abdampfens gerann eine geringe Menge von Pflanzeneiweissstoff.

Der Sirup, mit ein wenig Wasser verdünnt, röthete schwach das Lakmuspapier und gab mit basischem essigsaurem Bleioxyd einen reichlichen Niederschlag. Die Auflösung des kieselsauren Kali's bildet darin nach einigen Stunden einen gallertartigen Niederschlag. Auch mit Barytwasser und Chlorbaryum giebt er einen Niederschlag. Dieser ist in Chlorwasserstoffsäure zum Theil löslich. Die Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyds giebt ihm eine braune Farbe. Salpetersaures Silberoxyd, Oxalsäure, oxalsaures Ammoniak bewirken darin einen geringen Absatz. Er nimmt durch Schwefelsäure eine sehr dunkelbraune, und durch Chlorwasserstoffsäure eine nicht so intensive Farbe an.

120 Gr. dieses Sirups, der 35 Aräometergrade hatte, wurden mit einer gleichen Menge von Wasser und mit gewaschener Bierhefe gemengt. Das Gemenge wurde in eine Flasche gebracht, deren Oeffnung mit einem Stöpsel verschlossen wurde, in den eine zum Aufsammeln der Gase bestimmte gekrümmte Röhre eingefügt war. Da die Temperatur der Luft damals 20° bis 25° betrug, so trat die Gährung sogleich ein, durch die Röhre entwich Kohlensäuregas und begab sich in mit Quecksilber angefüllte Flaschen. Nach sieben bis acht Tagen hatte die Gasentwickelung ganz aufgehört, und es zeigten sich keine Spuren von Gährung mehr. Die in der Flasche enthaltene Flüssigkeit liess ich durch ungeleimtes graues Papier gehen und unterwarf sie in einer gläsernen Retorte, an der ein Ballon als Recipient angebracht war, der Destillation. Man erhielt 75 Cubikcentimeter Alkohol zu 14,5°.

Diese Menge stellt 22 Cubikcentimeter absoluten Alkohol dar. 34 Gr. Rohrzucker würden eben so viel erzeugen. Die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit wurde bei einer angemessenen Temperatur so weit concentrirt, bis sie das Aussehen eines sehr dicken Sirups hatte, dessen Geschmack etwas bitter war. Dieser 52 Gr. wiegende siruparlige Rückstand enthielt nach dem Erkalten eine grosse Anzahl von körnigen Krystallen. Siedender Alkohol löste ihn fast vollständig auf. Auf eine schleimige Substanz von 6 Gr. Gewicht wirkte er nicht ein. In der weingeistigen Flüssigkeit fiel beim Erkalten eine leicht als Mannit sich zu erkennen gebende krystallinische Substanz nieder. Diese ersten Versuche zeigen bereits in dem Honigthaue der Lindenblätter die Anwesenheit von Pflanzeneiweissstoff, Zucker, Mannit, Schleim oder Gummi an.

Da der der Behandlung unterworfene Sirup etwas sauer und gefärbt war, so setzte ich ihn unter günstigen Umständen der Einwirkung der Kreide und der thierischen Kohle aus. Nach dem Durchgehen durch ein wollenes Gewebe, dem Concentriren und Erkalten zeigte er eine nicht sehr gefärbte, aus Krystallen bestehende Masse, die denen des Traubenzuckers glichen. Sie hatten auch den Geschmack derselben.

Um alle Stoffe dieser zuckerigen Masse abzuscheiden, liess ich sie mehrere Tage in einem verschlossenen Gefässe mit kaltem

Alkohol von 85 p. C. zusammen. Ein Theil löste sich in dem Alkohol auf. Die Auflösung gab nach dem Abdampfen bei einer gelinden Wärme einen Sirup von sehr angenehmem Geschmack. Mit der Zeit bildeten sich eine Menge kleiner Krystalle mitten im Sirup, der, wie mir schien, aus Traubenzucker und nicht krystallisirbarem Zucker bestand. Der vom kalten Alkohol nicht aufgelöste Theil der zuckerigen Substanz konnte sich fast ganz in siedendem Alkohol auflösen. Diese Auflösung gab beim Erkalten Mannitkrystalle. Der Rückstand, auf welchen der Alkohol ohne Einwirkung geblieben war, zeigte alle Charaktere des Schleimes. Das Gewicht des Zuckers scheint sich zu dem des Mannits zu verhalten wie 4:1.

Eine gewisse Menge von der zuckerigen Substanz wurde in einem Platintiegel verbrannt, um die Asche derselben zu erhalten, in der die Reagentien das Dasein des kohlensauren Kali's, des schwefelsauren und des kohlensauren Kalkes und des Chlorkaliums anzeigten.

Nach dieser Untersuchung würde der Honigthau der Lindenblätter aus *Traubenzucker, nicht krystallisirbarem Zucker, Mannit, Schleim, Pflanzeneiweissstoff*, aus ein wenig *Gerbstoff* und aus *Salzen mit unorganischen Basen, essigsaurem Kali und Kalk, schwefelsaurem Kalk, Chlorkalium und Chlorcalcium* bestehen.

Seine saure Reaction scheint von der Aepfelsäure und vielleicht auch von der Milchsäure herzurühren, die sich in gewissen Fällen zugleich mit dem Mannit bildet. Diese Flüssigkeit ist mehrmals auf den Lindenblättern beobachtet worden, aber ihre reichliche Menge in diesem Jahre hing ohne Zweifel von dem Mangel an Regen ab. Wahrscheinlich verdankt sie ihr Dasein dem Safte, in welchem die Analyse die Anwesenheit von Rohrzucker nachgewiesen hat. Nachdem dieser Saft ausgearbeitet ist und sich auf der Oberfläche der Blätter angehäuft hat, erleidet er in seiner chemischen Constitution Modificationen, die man der durch eine hohe Temperatur unterstützten Einwirkung der Luft beimessen muss. Daher mag vielleicht der Rohrzucker in Mannit, Traubenzucker und nicht krystallisirbaren Zucker umgewandelt werden.

Indessen könnte sich auch ein Theil dieser beiden Zuckerarten während der Concentration des Sirups gebildet haben.

Der in mehreren Pflanzen wahrgenommene Mannit ist nicht in dem Lindensafte gefunden worden, was glauben liess, dass in diesem Falle seine Bildung zufällig war.

In der Hoffnung jedoch, mehr Licht auf diesen Theil der Pflanzenphysiologie zu werfen, habe ich die Absicht, bei günstiger Gelegenheit die Analyse des Lindensaftes zu wiederholen.

LXV.

Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung, gerichtet an Pelouze

von

BIOT.

(Ann. de chim. et de. phys. Mars 1843. p. 351.)

Ihrem Wunsche gemäss habe ich den Zuckersirup optisch analysirt, den Sie mir zugestellt haben und der durch Concentriren der auf den Lindenblättern während der Monate Mai und Juni vorigen Jahres zu Strassburg gesammelten Flüssigkeit erhalten worden war. Es ist zu bedauern, dass sie der optischen Untersuchung nicht in ihrem natürlichen Zustande, in dem Augenblicke, worin sie sich gebildet hatte, unterworfen werden konnte, weil das Concentriren, selbst wenn es im Wasserbade vorgenommen wird, immer mehr oder weniger den krystallisirbaren und umwandelbaren Zucker verändert, der in den zu untersuchenden Flüssigkeiten enthalten sein kann, und dieser Sirup enthält eine beträchtliche Menge. Die Resultate, die er mir gegeben hat, sind daher einzig und allein auf seinen jetzigen Zustand anwendbar. Die Methode, durch die ich sie erhalten habe, ist dieselbe, welche ich in den *Compt. rend. des séances de l'Académie T. XV. p. 707* auf die Analyse eines Rohrzuckersirups angewandt habe, der aus der letzten Terrirung der Zuckerbrode in einer Raffinerie ausgeflossen war, und ich werde die Details davon in derselben Form zusammenfassen.

Da der mir zugestellte Sirup nicht seiner Menge nach

bestimmt war und das Verhältniss seines Volumens zu der ursprünglichen Flüssigkeit, woraus er entstand, nicht angegeben wurde, so konnte ich nur die Natur und die relativen Mengen der Zuckervarietäten, die er enthalten konnte, bestimmen, ohne mich mit seinem absoluten Gehalte zu beschäftigen. Folgendes ist die Reihe der Operationen gewesen.

Eine geringe Menge dieses Sirups wurde mit destillirtem Wasser verdünnt, um ihn für's Licht durchgängig zu machen. Einige Tropfen einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd erzeugten darin einen sehr reichlichen braunen Niederschlag, den ich durch Filtriren davon abgeschieden habe.

Ein geringer fernerer Zusatz desselben Salzes bewirkte darin einen neuen, nicht so gefärbten Niederschlag, den ich auf dieselbe Weise davon abgeschieden habe. Da die Flüssigkeit alsdann hell genug war, um optisch untersucht werden zu können, so beobachtete ich die absolute Abweichung, die sie den orangefarbigen Strahlen beim Durchdringen durch eine Röhre von bekannter Länge gaben. Nachher mengte ich sie mit einem bekannten Volumen von Chlorwasserstoffsäure und beobachtete sie von Neuem in diesem Zustande der Mischung durch dieselbe Röhre. Die Resultate werden in folgender Tabelle zusammengestellt, welche der ganz ähnlich ist, die ich auf p. 707 der weiter oben angeführten Abhandlung für den Sirup der Zuckersiederei entworfen habe, ausgenommen, dass ich hier nicht nöthig hatte, die absoluten Elemente der Bestimmung beizufügen.

R. bedeutet rechts.

Länge d. Röhre, in welcher der verdünnte Sirup ursprünglich beobachtet wurde, so wie nach seiner Mischung mit der Säure.	Seine Farbe durch die Röhre.	Abweichungsazimuth des ausserordentlichen Bildes durch ein dickes orangefarbiges Glas.	Beschaffenheit der in d. ursprüngliche Lösung gebrachten Säure.	Verdünnungsverhältniss d. ursprünglichen Flüssigkeit in dem Gemenge.	Farbe des sauren Gemenges in d. Röhre l.	Abweichung, welche die ursprüngliche Lösung der Orangefarbe in der Röhre l ertheilen musste, reducirt auf denselben Zustand der Verdünnung durch e. blosses Zusetzen von destillirtem Wasser.	Abweichung, bewirkt durch das saure Gemenge in derselben Röhre u. durch dasselbe orangefarbige Glas.	Verhältniss der beobachteten Abweichung zu dem übergetragenen der ursprünglichen Lösung, oder Verhältniss d. Umkehrung.
l		α				α''	α'''	$\frac{\alpha'''}{\alpha''}$
146,25.	Orangegelb.	+ 13,833° R.	Chlorwasserstoffsäure.	$\frac{123}{140}$	Orangeroth.	+ 12,134° R.	+ 4,6° R.	+ 0,3785.

Die in der dritten und in der vorletzten Columne aufgeführten Zeichen der Abweichungen beweisen, dass die ursprüngliche Flüssigkeit und das saure Gemenge beide in derselben Richtung wirkten, nach der Rechten des Beobachters zu. Aber die letztere Abweichung α''' war geringer als die erstere α, die auf denselben Grad der Verdünnung in derselben Röhre gebracht und α'' geworden war. Diess beweist, dass die ursprüngliche Lösung zwei Zuckervarietäten enthielt, welche die Abweichung nach der Rechten zu bewirkten, eine veränderliche und dem krystallisirbaren Rohrzucker analoge, eine andere unveränderliche und dem Stärkezucker oder *dem fest gewordenen* Traubenzucker analoge. Diese letztere Unterscheidung ist nöthig, denn der Traubenzucker lenkt, ehe er fest wird, die polarisirten Strahlen nach der Linken des Beobachters zu ab.

Um aus diesen Zahlen die Wirkungsverhältnisse der beiden Zuckervarietäten in dem ursprünglichen Sirup abzuleiten, muss man auf sie die p. 697 der angeführten Abhandlung gebrauchte Formel anwenden. Es sei $-0{,}38$ das Verhältniss der Umkehrung, welches dem krystallisirbaren Rohrzucker zukommt, wenn man Chlorwasserstoffsäure anwendet, und wir wollen α die von dem ursprünglichen Sirup durch irgend eine Röhre von einer gegebenen Länge bewirkte *anscheinende* Totalabweichung nennen. α wird bestehen 1) aus einer gewissen Abweichung S, die durch den in der Flüssigkeit enthaltenen Antheil von krystallisirbarem Zucker nach der Rechten zu bewirkt wurde; 2) aus einer gewissen Abweichung nach der Rechten oder der Linken, die ich im Allgemeinen durch D bezeichne und welche durch den unveränderlichen Zucker erzeugt wird. Man erhält daher die beiden Gleichungen:

$$S + D = \alpha;$$
$$-0{,}38\,S + D = +0{,}3785\,\alpha.$$

Verbindet man diese beiden Gleichungen durch Subtrahiren und Addiren mit einander, so erhält man:

$$S = +\frac{0{,}6215}{1{,}3800}\alpha = 0{,}45\,\alpha; \quad D = +\frac{0{,}7585}{1{,}3800}\alpha = +0{,}55\,\alpha.$$

Das heisst, bei einer anscheinenden Totalabweichung von 100° nach der Rechten zu, welche durch den ursprünglichen Sirup bewirkt wurde, kommen 45 auf den veränderlichen, dem

krystallisirbaren Rohrzucker analogen Zucker, und 55 auf den unveränderlichen, dem Stärkezucker analogen Zucker, welche beide zugleich in diesem Producte existiren.

LXVI.
Ueber Glycerin und Mannit.

Von

J. W. DOEBEREINER.

(Briefliche Mittheilung an Erdmann.)

Das Glycerin aus einer Stearinsäurefabrik, welches Sie mir zu senden die Güte gehabt, enthält eine eigenthümliche Fettsäure, an Kalk gebunden, aufgelöst, die durch essigsaures Bleioxyd gefällt wird und durch Behandlung des Niederschlages mit Schwefelwasserstoffsäure isolirt werden kann. Ich übergab einen Theil dieser Bleiverbindung meinem Freunde und Collegen Wackenroder mit der Bitte, die in derselben enthaltene Säure von einem seiner jungen Analytiker genauer studiren zu lassen und das Resultat zu publiciren.

Von dem oben genannten Freunde erhielt ich eine kleine Menge des von seinem Bruder bei Bereitung des Bleipflasters gewonnenen Glycerins, welches ich als chemisch rein erkannte, und dieses diente mir zur Fortsetzung meiner Versuche über sein Verhalten gegen oxyphores Platin. Ich will Ihnen die Resultate dieser Versuche, die nicht uninteressant sind, in gedrängter Kürze, d. h. *paucissimis verbis*, weil ich das Polygraphiren nicht liebe, mittheilen.

Wird das durch lange anhaltendes Erwärmen von allem überschüssigen Wasser befreite Glycerinhydrat mit der 6- bis 8fachen Gewichtsmenge oxyphoren Platins in Berührung gesetzt und das Ganze möglichst schnell unter eine mit Sauerstoffgas gefüllte und mit Quecksilber gesperrte graduirte Glasglocke gebracht, welche an ihrem obern und geöffneten Hahne mit einer luftleeren feuchten Blase verbunden ist, so sieht man, dass das Volumen des Sauerstoffgases anfangs durch die sich im Gemenge entwickelnde Wärme vergrössert, bald darauf aber vermindert wird und dass die Verminderung des Gasvolumens, je nach der äus-

seren Temperatur und der Menge des Platins, 1 bis 2 Stunden lang fortdauert, dann aber ganz aufhört. Die Menge des verschwundenen Sauerstoffgases beträgt etwas mehr, als zur Sättigung des überschüssigen Wasserstoffes des Glycerins erforderlich ist. Gleichzeitig bildet sich Kohlensäuregas, und nach 6 bis 8 Stunden findet man das Glycerin in die von mir beschriebene Säure verwandelt. Bleibt diese Säure mehrere Tage lang mit dem Platin und Sauerstoffgas in Berührung, so verwandelt sie sich ganz in Kohlensäure und Wasser. Nach genauen gasometrischen Versuchen nimmt 1 Aequivalent Glycerin $= C_6 H_7 O_5$ im Processe dieser Metamorphose eine Kleinigkeit mehr als 14 Aeq. Sauerstoff auf; dieses Plus betrug immer nahe $1/3$ Aeq.

Ganz wie das Glycerin verhält sich auch der Mannit. Eine *gesättigte* Auflösung desselben in Wasser erhitzt sich beim Vermengen mit so viel oxyphorem Platin, als erforderlich, eine *feuchte* pulverige Masse zu bilden, so stark wie das Glycerinhydrat und verwandelt sich in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas unter Bildung von Kohlensäure und Wasser in eine Säure, welche nach meinen neueren Versuchen identisch ist mit der Säure des Glycerins und welche, wie diese, bei lange dauernder Berührung mit Platin und Sauerstoffgas ebenfalls in Kohlensäure und Wasser zerfällt, wobei im Ganzen von 1 Aeq. Mannit $=$ $C_6 H_7 O_6$ annähernd genau 13 Aeq. Sauerstoff aufgenommen werden.

Dieses Verhalten des Mannits macht es wahrscheinlich, ja es führt unwillkührlich zu der Vermuthung, dass derselbe nichts Anderes als oxydirtes Glycerin $C_6 H_7 O_5 + O$, oder letzteres, das Glycerin, das Product einer partiellen Desoxydation des in mehreren Nahrungspflanzen vorkommenden Mannits sei. Man sollte, um hierüber einige Gewissheit zu erlangen, versuchen, ob die künstlich mit *Mannit versetzten* zuckerigen Amylonspeisen, z. B. *mannithaltige Torten*, deren Genuss wohl von keinem Experimentator verschmäht werden wird, die Fetterzeugung im thierischen Körper mehr begünstigen als die *mannitfreien* Nahrungsmittel. Man müsste zu den Versuchen als Objecte derselben magere Individuen von 40 Jahren wählen, weil nach Beobachtungen diese Periode des Lebens der Fetterzeugung im menschlichen Körper am günstigsten ist (s. *Klaproth's u.*

Wolff's chemisches Wörterbuch, Bd. II. S. 281). Mit Frauen darf man ein solches physiologisches Experiment nicht machen, weil sie bei gesteigerter Fettbildung der Gefahr des Selbstverbrennens ausgesetzt sind (s. *Kopp de combustione spontanea, Jenae 1800)*.

Jenes Verhalten des Glycerins und Mannits gegen oxyphores Platin macht es uns möglich, beide Zuckerarten in den eingedickten süssen und süsslichen Pflanzensäften ohne den Process der Gährung zu entdecken und gasometrisch, oder vielmehr oxymetrisch, quantitativ zu bestimmen, denn die in Wasser aufgelösten *gährungsfähigen* Zuckerarten, der Rohrzucker, der Traubenzucker und der flüssige Zucker, werden nach meinen oft wiederholten Versuchen von dem oxyphoren Platin nicht verändert, wohl aber ganz in Kohlensäure und Wasser verwandelt, wenn man ihre Auflösungen mit einer zur Sättigung der Kohlensäure erforderlichen Menge Kalihydrats vermischt hat; sie erhitzen sich dann beim Vermengen mit oxyphorem Platin so stark wie Glycerinhydrat, und das Gemenge absorbirt so lange Sauerstoffgas, bis die letzte Spur des Zuckers durch Oxydation zerstört ist.

Auch andere organische Substanzen von indifferenter und acider Natur werden unter Mitwirkung des Kalihydrats von oxyphorem Platin ziemlich schnell metamorphosirt; aber ich kenne noch nicht genau die Producte, welche auf diesem Wege der Oxydation gebildet werden.

LXVII.

Ueber die Buttersäure.

Von

PELOUZE u. GÉLIS.

(Compt. rend. T. XVI. Nr. 23.)

Die Buttersäure wurde im Jahre 1814 unter den bei der Saponification der Butter sich bildenden Substanzen von Chevreul entdeckt und von demselben in seinem Werke über die [...]tten thierischen Körper mit vieler Sorgfalt beschrieben. Seit [...]eser Zeit ist die Buttersäure nicht der Gegenstand einer

Untersuchung von einiger Ausdehnung gewesen, welches ohne Zweifel der Schwierigkeit ihrer Darstellung zuzuschreiben ist, weswegen die Buttersäure in der That noch heute eine der Substanzen ist, welche man am seltensten in den chemischen Laboratorien antrifft.

Simon hat einige Eigenschaften des Butteräthers kennen gelehrt, welchen Chevreul auch schon dargestellt hat, jedoch nicht in reinem Zustande erhalten zu haben scheint.

Bromeis (*Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. XLII. 46*) hat im Laboratorio zu Giessen die Analyse der buttersauren Baryterde wiederholt, welche in schönen Krystallen von Chevreul selbst dargestellt und an Liebig geschickt worden war.

Ferner hat Noellner unter dem Namen der Pseudo-Essigsäure eine eigenthümliche Säure beschrieben, welche bei der freiwilligen Zersetzung des weinsteinsauren Kalkes sich bildet, und Berzelius hat bei der Untersuchung einer Portion des pseudo-essigsauren Bleioxyds, welches ihm durch Noellner zugeschickt worden war, erkannt, dass die von diesem Chemiker entdeckte Säure ein Gemenge ist von Essigsäure und von Buttersäure (*s. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, von Berzelius, 1843*).

Bei der Wiederholung der Versuche von Frémy über die merkwürdige Veränderung, welche der Zucker bei Gegenwart der thierischen Membran erleidet, so wie derjenigen von Boutron und Frémy über milchige Gährung, haben wir mehrere merkwürdige Erscheinungen beobachtet. Wenn auch wirklich zuweilen die Umänderung des Milchzuckers in Milchsäure, unter dem Einflusse des Caseïns, einfach und vollständig ist, so bemerkt man doch sehr oft und gewöhnlich complicirtere Reactionen, und zwar ohne dass es nöthig wäre, auf eine andere Art zu verfahren, als wie es von diesen erfahrenen Chemikern angeführt worden ist.

Alle die Substanzen, aus denen die Milchsäure dargestellt werden kann, haben dieselbe Zusammensetzung wie diese Säure, oder wenn sie rücksichtlich derselben verschieden sind, so besteht die Verschiedenheit einzig und allein darin, dass sie etwas mehr oder weniger Wasser enthalten. Die milchige Gäh[rung] besteht also in einer einfachen Molecülärumänderung mit [oder] ohne Aufnahme von Wasser, aber immer ohne von einer g[...]

zeitigen Gasentwickelung begleitet zu sein; indessen haben wir in sehr vielen Fällen ein Aufbrausen eintreten sehen, wie bei der alkoholischen Gährung, und dann haben wir merkwürdiger Weise unter den gasförmigen Producten beständig freies Wasserstoffgas gefunden.

Diese Thatsache hat uns an eine von Desfosses gemachte Beobachtung erinnert, welche bis jetzt ohne Erklärung geblieben ist. Dieser Chemiker nämlich hat die Existenz einer schwachen Entwickelung von Wasserstoffgas bei analogen Gährungen nachgewiesen; da wir aber bei unseren Versuchen dieses Gas zuweilen in sehr grosser Menge erhielten, so haben wir uns genöthigt gesehen, die Ursache seiner Bildung zu erforschen, und wir sind auch wirklich so glücklich gewesen, nachweisen zu können, dass dieselbe in einer neuen Gährung ihren Grund hat, durch welche wir an der Stelle des Zuckers, welcher verschwindet, eins der Producte der thierischen Organisation, eine der in der Butter enthaltenen Säuren, mit einem Worte, die Buttersäure selbst haben entstehen sehen.

Diese Beobachtung wird nothwendiger Weise eine wichtige Rolle spielen bei der so lebhaften Discussion über die Bildung der fetten Körper bei den Thieren. Ohne irgend wie schon jetzt aburtheilen zu wollen über die Mittel, deren die Natur bei den so zahlreichen Veränderungen sich bedient, welche sie die Nahrungsmittel erleiden lässt, können wir jedoch nicht umhin, hier zu bemerken, dass die Umbildung des Zuckers in Buttersäure vor sich gehe, ohne dass man die Temperatur beträchtlich zu erhöhen brauchte und ohne Anwendung irgend eines der energischen Reagentien, welche im Stande sind, das Gleichgewicht und die Lebensthätigkeit in der thierischen Oekonomie zu zerstören, sondern dass diese Umänderung im Gegentheile unter sehr einfachen Umständen stattfindet und durch Vermittelung von Substanzèn, welche die lebende Natur selbst uns darbietet.

Wenn diese nahe Beziehung hierfür nicht ohne Wahrscheinlichkeit ist, so sieht man leicht, dass dasselbe stattfinden kann bei den gewöhnlichen fetten Säuren, was das Verhältniss der Buttersäure zu den Zuckerarten so wie zum Amidon betrifft, welches sich in so vieler Hinsicht diesen letzteren Körpern annähert.

Nach vielen Versuchen über die Auffindung einer guten Methode, um aus dem Zucker die grösstmögliche Menge von Buttersäure darzustellen, sind wir endlich bei der folgenden Methode stehen geblieben.

Man setzt zu einer Zuckerlösung, welche am Sirupmesser 10° zeigt, eine geringe Menge von Caseïn hinzu und eine hinlängliche Menge Kreide, um alle Buttersäure zu sättigen, welche sehr bald sich zu bilden anfängt; diese Mischung überlässt man einer constanten Temperatur von 25 bis 30°; das Gemenge erleidet bald bedeutende Veränderungen; die Gährung, anfangs schleimig, dann milchig, wird nach und nach butterig (*butyrique*); diese Zersetzungen gehen bald successiv vor sich, bald augenblicklich, ohne dass es möglich ist, den Gang derselben zu leiten. Die Gasentwickelung wird immer stärker, und wenn man das Gas der Analyse unterwirft, so wird man einen Zeitpunct eintreten sehen, wo die Menge des freien Wasserstoffgases bis zu einem Drittel des Volumens von der Kohlensäure ansteigt. Bei diesem Puncte ist die Buttergährung in ihrer grössten Thätigkeit; endlich, nach Verlauf von mehreren Wochen, hat die Wasserstoffgasentwickelung ganz aufgehört, die Operation ist vollendet und die Flüssigkeit enthält fast allein buttersaure Kalkerde.

Da wir glaubten bemerkt zu haben, dass die Umänderung des Zuckers in Buttersäure sich weit leichter bewerkstelligen lasse, wenn man mit beträchtlichen Massen operirt, so haben wir so grosse Quantitäten Zucker der Gährung unterworfen, dass wir uns haben bis gegen 20 oder 25 Kilogr. von buttersaurer Kalkerde verschaffen können.

Das Abscheiden der reinen Buttersäure aus dem buttersauren Kalke ist leicht; man verfährt hierbei auf folgende Weise.

Man nimmt auf 1 Kilogr. des buttersauren Kalkes 3 bis 4 Kilogr. Wasser, zu welchem man 300 bis 400 Gr. roher Chlorwasserstoffsäure hinzufügt. Man bringt diess Gemenge in einen Destillirapparat und setzt dasselbe dem Kochen aus, so lange bis man ungefähr 1 Kilogr. der Flüssigkeit überdestillirt hat. Diese Flüssigkeit ist ein Gemenge von Wasser, Buttersäure und einer kleinen Menge von Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure. Man bringt es mit Chlorcalcium in Berührung, wodurch sich zwei Flüssigkeiten von verschiedener Dichtigkeit bilden. Die obere Flüssig-

keit ist die Buttersäure, die schwerere enthält die anderen Substanzen. Man hebt die leichtere Flüssigkeit ab und unterwirft sie der Destillation in einer tubulirten Retorte, worin ein Thermometer sich befindet. Die ersten Portionen, welche in die Vorlage übergehen, sind mehr oder weniger wässerig; der Kochpunct, der anfangs nur niedrig ist, steigt ziemlich schnell bis zu 164°, bei welchem Puncte die Temperatur fast vollkommen stationär bleibt. Es ist diess ein Zeichen, dass die Säure, welche überdestillirt, möglichst concentrirt ist. Man sammelt dieselbe in verschiedenen Portionen, indem man die Destillation fortsetzt, bis nur noch eine geringe Menge der Säure, gemischt mit einer gefärbten Materie, mit Chlorcalcium und buttersaurer Kalkerde, in der Retorte übrig ist.

Die Säure wird einige Zeit im Kochen erhalten, um einige Spuren von Chlorwasserstoffsäure auszutreiben, und dann von Neuem destillirt. Sie ist dann vollkommen rein.

Die zuerst überdestillirten Portionen sind nicht verloren, sie dienen zur Darstellung der buttersauren Verbindungen, oder man gewinnt auch aus denselben, durch Behandlung mit Chlorcalcium, eine neue Menge von concentrirter Buttersäure.

Zusammensetzung der Buttersäure.

Chevreul hat die Buttersäure nicht im isolirten Zustande analysirt, sondern nur in Verbindung mit Metalloxyden, und er hat aus seinen Analysen die atomistische Formel $C_8 H_{11} O_3$ abgeleitet, für die wirkliche Säure, wie sie in den wasserfreien buttersauren Salzen existirt, zum Beispiel in dem des Bleioxyds.

Berzelius hat vorgeschlagen, die angegebene Formel in $C_8 H_{10} O_3$ umzuändern, um auf diese Art die ungleiche Zahl der Wasserstoffatome, welche sie enthält, verschwinden zu machen.

Bromeis (*Ann. de Chim. et de Phys. T. VII. 3. Sér.*) hat wieder eine andere Formel aufgestellt, nach seinen Analysen, nämlich $C_8 H_{12} O_3$.

Wir glauben behaupten und beweisen zu können, dass keine dieser drei Formeln genau ist und dass man an die Stelle derselben die Formel $C_8 H_{14} O_3, H_2 O$ setzen muss, welche das erste Hydrat der Buttersäure vorstellt. Die Analysen, welche

zur Aufstellung dieser Formel geführt haben, sind mit äusserster Sorgfalt angestellt und durch viele verschiedene Mittel controlirt worden. Sie stimmt überein mit der Zusammensetzung des buttersauren Silberoxyds, des Butteräthers und des buttersauren Methyloxyds *).

Wir unterlassen nicht, hinzuzufügen, dass Chevreul es ausser Zweifel gesetzt hat, dass das Verhältniss zwischen dem Sauerstoffe der Basen und dem der Buttersäure in der Reihe der neutralen buttersauren Verbindungen wie 1:3 ist, und dass er gleichfalls die Existenz von 8 At. Kohlenstoff in jedem At. der Säure wahrscheinlich gemacht hat.

Die Zusammensetzung der Buttersäure, ihre Quantität, welche nach mehreren Versuchen ungefähr ein Drittheil des Gewichtes Zucker beträgt, die Entwickelung von freiem Wasserstoffgase und von Kohlensäure (unabhängig von derjenigen, welche aus der Kreide frei wird), führen uns zu der Vermuthung, dass der Zucker unter dem anhaltenden Einflusse der Fermente auf folgende Weise sich zersetze:

$$\underbrace{C_{12}H_{28}O_{14}}_{\text{Fruchtzucker.}} = \underbrace{C_8H_{14}O_3, H_2O}_{\text{Buttersäure.}} + 4(CO_2) + 8H + 2(H_2O).$$

Es ist klar, dass diese Formel nur das Endresultat darstellt, denn mehrere Zersetzungen gehen der Bildung der Buttersäure vorher, wie schon bemerkt wurde.

Die Eigenschaften der freien Buttersäure sind mit einer grossen Genauigkeit und der grössten Sorgfalt von Chevreul beschrieben worden, so dass es uns leicht geworden ist, uns von der Gleichheit der einestheils bei der Verseifung der Butter und anderntheils bei der Gährung des Zuckers auftretenden Säure zu überzeugen. Dessenungeachtet, um keinen Zweifel in unserem Geiste übrig zu lassen, haben wir unsere Säure mit einer Quantität der Buttersäure verglichen, welche wir unmittelbar aus der Butter dargestellt haben. Wir haben nicht die geringste Differenz zwischen den auf die eine oder die andere Art präparirten Säuren entdecken können.

---

*) Die freie Buttersäure ist isomerisch mit dem Essigäther und dem Aldehyd. Wir haben uns jedoch vergebens bemüht, die erstere aus diesen beiden Substanzen darzustellen.

Die Buttersäure bildet eine ganz farblose Flüssigkeit von vollkommener Durchsichtigkeit und grosser Beweglichkeit und besitzt einen Geruch, welcher durchaus an die der Essigsäure und der ranzigen Butter erinnert. Sie ist in jedem Verhältnisse auflöslich in Wasser, Alkohol und in Holzgeist. Sie kocht gegen 164° unter dem gewöhnlichen Luftdrucke und destillirt ohne bemerkbare Veränderung. Ihr Dampf ist entzündbar und brennt mit blauer Flamme.

Eine anhaltende Kälte von — 20° vermag nicht den Aggregatzustand der Buttersäure zu verändern; ihr Geschmack ist sehr sauer und brennend. Sie zerstört die Haut gleich wie die kräftigsten Säuren.

Ihr spec. Gewicht ist 0,963 bei + 15°.

Die concentrirte Schwefelsäure greift die Buttersäure bei der gewöhnlichen Temperatur nicht an; nur unter dem Einflusse eines erhöhten Wärmegrades sieht man die Anzeigen der Zersetzung hervortreten; jedoch destillirt noch der grösste Theil der Buttersäure unverändert über.

Das Chlor verändert sehr schnell die Buttersäure. Wenn man einige Tropfen dieser Flüssigkeit in eine mit trocknem Chlorgas gefüllte Flasche fallen lässt, so bemerkt man sogleich das Entstehen einer grossen Menge von Chlorwasserstoffsäure, und die Wände der Flasche bedecken sich mit einer Menge Krystalle, welche durch eine gelblich gefärbte schleimige Flüssigkeit befeuchtet sind. Diese Krystalle sind die der Oxalsäure; die Flüssigkeit ist eine eigenthümliche Säure, welche Chlor unter der Zahl ihrer Elemente enthält. Sie ist beinahe unlöslich in Wasser, aber in jedem Verhältnisse auflöslich in Alkohol. Das Kali, Natron und Ammoniak verbinden sich mit derselben und bilden in Wasser leicht lösliche Salze. Diese chlorhaltige Säure wird noch der Gegenstand einer genauern und ausführlichen Untersuchung sein *).

Jod löst sich durch die Wärme in der Buttersäure auf und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. Die Wirkung zwi-

*) Die Buttersäure absorbirt das Chlor mit ausserordentlicher Leichtigkeit. Diese Absorption ist so rasch, dass, wenn die Sonne nicht durch eine Wolke verborgen ist, auch der heftigste Strom von Chlorgas lange Zeit hindurch keine Spur dieses Gases aus dem Gefässe, wo man die Buttersäure hineingebracht hat, herausreisst.

schen diesen beiden Körpern ist sehr langsam und sehr unbedeutend. Man bemerkt übrigens die Bildung einer kleinen Quantität von Jodwasserstoffsäure.

Wir haben nur wenig den Beobachtungen von Chevreul über die Verbindungen der Buttersäure mit den Basen hinzuzufügen. Wenn uns noch einiger Zweifel übrig geblieben wäre, hinsichtlich der Identität der Buttersäure, welche aus der Butter selbst dargestellt ist, mit der Buttersäure, welche bei der Zersetzung des Zuckers sich bildet, so würden diese Zweifel gehoben sein durch die vollkommene Uebereinstimmung unserer Resultate mit denjenigen von Chevreul.

Die buttersaure Kalkerde ist in beträchtlicher Menge auflöslich in kaltem Wasser; diese Auflöslichkeit nimmt ab in dem Maasse, als die Temperatur der Flüssigkeit sich erhöht, und wenn sie bis zum Kochpunct gelangt ist, scheidet sich beinahe die ganze Menge des Salzes in der Gestalt durchsichtiger Prismen ab. Diese Eigenthümlichkeit ist von Chevreul beobachtet worden; wir haben dasselbe bei der buttersauren Kalkerde, welche direct durch eine butterige Gährung erhalten worden war, bestätigt gefunden.

Die buttersaure Kalkerde verliert ziemlich leicht ihr Krystallisationswasser und eignet sich recht gut zur Bestimmung der Sättigungscapacität der Buttersäure.

Der trocknen Destillation unterworfen, giebt dieses Salz ein flüssiges Oel mit einem Geruche, welcher dem Geruche des den Labiaten eigenthümlichen Oels ähnlich ist. Die Bildung dieses Oels ist ebenfalls schon von Chevreul angegeben worden.

Die buttersaure Baryterde krystallisirt mit Leichtigkeit in langen abgeplatteten Prismen, welche vollkommen durchsichtig sind und 4 At. Krystallwasser enthalten. Dem Einflusse einer Temperatur noch unter 100° unterworfen, schmilzt diess Salz zu einem durchsichtigen Glase, ohne irgend etwas an seinem Gewichte zu verlieren. Es erzeugt an der [illegible]che des Wassers dieselben Bewegungen wie der Ca[illegible] mit einer wenigstens eben so grossen Lebhaftigkeit. [illegible]nthümlichkeit ist auch schon von Chevreul bem[illegible]

Das buttersa[illegible] zerfliesslich, abe[illegible] die essigsaure V[illegible]selben Basis. [illegible]

Auflösungen der Salze des Silberoxyds und des Quecksilberoxyduls weisse glänzende Schüppchen, welche sehr den durch das essigsaure Kali in denselben Salzlösungen gebildeten Niederschlägen ähnlich sind.

Das buttersaure Silberoxyd lässt sich mit Leichtigkeit auswaschen und trocknen; diess Salz eignet sich am besten zur Analyse. Seine Zersetzung durch die Wärme findet ohne Entzündung statt. Das zurückbleibende Silber bei der Calcination des Salzes ist vollkommen weiss und rein in dem Theile, welcher in Berührung mit der Luft ist; aber, um ein genaues Resultat zu erhalten, muss man das Metall in Salpetersäure auflösen und von Neuem vorsichtig calciniren, weil sonst eine kleine Menge Kohle, welche unter der Silberschicht verborgen ist, immer der Verbrennung entgeht.

Das buttersaure Bleioxyd, welches man erhält, wenn man die Buttersäure in eine Auflösung des essigsauren Bleioxyds giesst, schlägt sich in der Gestalt einer farblosen Flüssigkeit nieder, welche eine grosse Dichtigkeit besitzt. Es conservirt sich lange Zeit hindurch. Man reinigt es leicht durch Decantirung. Bei 130° getrocknet, ist es zusammengesetzt aus 1 Aeq. der Säure und 1 Aeq. des Bleioxyds.

Das buttersaure Kupferoxyd ist sehr wenig löslich in Wasser; man kann es direct oder durch doppelte Zersetzung erhalten, indem man ein Kupfersalz in die Auflösung des buttersauren Kali's giesst. Es bildet sich ein bläulich-grüner Niederschlag, welchen man krystallisirt erhalten kann, wenn man ihn in kochendem Wasser auflöst. Dieses Salz hat die Formel:

$$CuO, C_8 H_{14} O_3, 2 H_2O.$$

Durch die Wärme verliert es eins dieser Wasseratome; das andere bleibt zurück und lässt sich nur bei gleichzeitiger Zersetzung des Salzes selbst austreiben.

Die buttersaure Magnesia ist sehr auflöslich in Wasser. Sie krystallisirt in schönen weissen Blättchen, mit dem glimmerartigen Aussehen der Borsäure, und sie enthält 5 At. Wasser, welche sie durch die Wärme leicht verliert.

Das buttersaure Ammoniak ist zerfliesslich wie das Kalz.

Die Erscheinungen, welche die Buttersäure, mit Alkohol,

Holzgeist und Glycerin in Berührung gebracht, darbietet, sind sehr merkwürdig.

Der Butteräther.

Die Bildung des Aethers vermittelst Alkohol und der Buttersäure geht nur langsam und schwierig von Statten, aber wenn man zu dem Gemenge dieser beiden Substanzen eine gewisse Quantität Schwefelsäure hinzufügt, so tritt die Bildung des Butteräthers, so zu sagen, augenblicklich ein. Vermischt man z. B. 100 Gr. Buttersäure mit 100 Gr. Alkohol und 50 Gr. concentrirter Buttersäure, so erhitzt sich die Mischung und theilt sich sogleich in zwei Flüssigkeiten, welche eine ungleiche Dichtigkeit besitzen. Die leichtere derselben ist nichts Anderes als der Butteräther selbst, dessen Gewicht fast gleich demjenigen der angewandten Buttersäure ist.

Aber eine noch merkwürdigere Erscheinung ist die, dass die Gegenwart einer, selbst sehr bedeutenden Menge Wasser kein Hinderniss für die Darstellung des Aethers bildet. So kann in dem Beispiele, welches wir eben angeführt haben, die Menge des Wassers selbst über das Gewicht der Schwefelsäure vergrössert werden, ohne dass dadurch die wirklich ausserordentliche Fähigkeit dieser Säure zur Aetherificirung des Alkohols auf eine merkliche Weise vermindert würde. Man kann kein einziges Beispiel von einer so schnellen und so leichten Bildung eines zusammengesetzten Aethers anführen.

Man begreift leicht die ganze Wichtigkeit der so eben angegebenen Thatsachen in der Verhandlung über die Erscheinungen bei der Aetherbildung und die bedeutende Stütze, welche sie für die geistreichen Ansichten des Herrn Mitscherlich über eine der delicatesten Theorien in der organischen Chemie gewähren.

Der auf die angeführte Art dargestellte Butteräther braucht weiter nicht gereinigt zu werden, als dass man ihn mit Wasser abwäscht, über Chlorcalcium trocknet und der Destillation unterwirft.

Folgende sind seine wichtigsten Eigenschaften: er ist flüssig, farblos, sehr beweglich, sehr leicht entzündbar und besitzt einen angenehmen Geruch, welcher einige Aehnlichkeit hat mit dem der Ananas. Er ist wenig löslich in Wasser, in allen

Verhältnissen aber auflöslich in Alkohol und Holzgeist. Er kocht bei 110°. Die Dichtigkeit seines Dampfes ist gleich 4,04 gefunden worden. 4 Vol. dieses Dampfes bilden ein Molecül des Aethers.

Alkalien, selbst bei der Kochhitze, zersetzen ihn nur langsam. Er giebt dann die gewöhnlichen Producte der Zersetzung der zusammengesetzten Aetherarten.

Der Butteräther hat folgende Formel:

$$C_8 H_{14} O_3, C_4 H_{10} O.$$

Das buttersaure Methyloxyd.

Das buttersaure Methyloxyd bildet sich mit derselben Leichtigkeit wie der Butteräther und wird ganz auf dieselbe Weise gereinigt. Die Mischung der Buttersäure mit dem Holzgeist und der Schwefelsäure veranlasst auf der Stelle die Bildung und die Abscheidung einer beträchtlichen Quantität von buttersaurem Methyloxyd.

Der Butteräther des Holzgeistes besitzt die Formel: $C_8 H_{14} O_3$, $C_2 H_6 O$. Er ist flüssig, farblos, entzündbar, besitzt einen eigenthümlichen Geruch, welcher Aehnlichkeit hat mit dem des Holzgeistes. Er ist kaum in Wasser anflöslich, aber in allen Verhältnissen löslich in Alkohol und in Holzgeist; er kocht bei gegen 102°. Die Dichtigkeit seines Dampfes ist gleich 3,52, sein Molecül enthält 4 Vol. des Dampfes.

Die ausserordentliche Leichtigkeit mit welcher die Buttersäure den Alkohol und den Holzgeist unter dem Einflusse der Schwefelsäure und der Chlorwasserstoffsäure ätherificirt, hat uns veranlasst, auch einige Verbindungen der Art von Substanzen zu untersuchen, welche man gewöhnlich als zur *Classe der Alkohole* gehörig zu betrachten pflegt. Von dieser Art sind ganz besonders das den Kartoffeln eigenthümliche Fuselöl, das Aethal und das Glycerin. Das Detailstudium der Producte dieser Einwirkungen wird einen Theil ausmachen einer zweiten Abhandlung, welche wir zu veröffentlichen die Absicht haben. Wir beschränken uns hier darauf, einige Beobachtungen mitzutheilen, welche sich auf die Einwirkung der Buttersäure auf das Glycerin beziehen.

Wenn man ein Gemenge dieser beiden Substanzen und von concentrirter Schwefelsäure erwärmt, und wenn man dann eine

grosse Menge Wasser hinzusetzt, so sicht man sogleich aus der Flüssigkeit ein leicht gelblich gefärbtes Oel sich abscheiden, welches man mit grossen Quantitäten Wasser abwaschen kann; denn es ist nicht, oder doch nur ausserordentlich wenig auflöslich in Wasser.

Diese fette Materie ist in allen Verhältnissen auflöslich in concentrirtem Alkohol und in Aether, aus welchen das Wasser dieselbe mit Leichtigkeit wieder abscheidet.

Verseift man das Oel mit kaustischem Kali, so erhält man wieder Buttersäure und Glycerin. Die Bildung desselben findet schon bei der gewöhnlichen Temperatur statt, wenn man einen Strom von Chlorwasserstoffgas in ein Gemenge von Glycerin und Buttersäure hineinleitet. Wasser scheidet sogleich aus dieser Mischung eine beträchtliche Quantität der neuen fetten Substanz ab.

Die Bildung dieser Substanz, ihre Umwandlung durch die Hydrate der Alkalien in Buttersäure und in Glycerin, und noch einige andere Umstände veranlassen uns, sie für dieselbe fette Materie zu halten, welche Chevreul in der Butter entdeckt und mit dem Namen des *Butyrins* belegt hat. Jedoch stellen wir diese Ansicht hier nur mit Vorbehalt auf; denn einestheils hat das Butyrin noch nicht im Zustande der Reinheit dargestellt werden können, seine Elementarzusammensetzung ist unbekannt, und anderntheils, wenn auch die Zusammensetzung des Glycerinhydrats oder der sulfoglycerinsauren Kalkerde wohl bekannt ist, so sind doch die Zahlen, welche die Wassermenge ausdrücken, die bei der Verbindung mit den Säuren zur Bildung von neutralen fetten Materien ausgeschieden werden muss, vielleicht noch nicht mit Sicherheit festgestellt, was wohl überhaupt bei dem immer sehr grossen Atomgewichte der fetten Körper der Fall ist.

Ein vergleichendes Studium des aus der Butter dargestellten Butyrins und der Substanz, welche wir so eben beschrieben haben, wird allein im Stande sein, die interessante Frage nach der Gleichheit oder Verschiedenheit dieser beiden Substanzen zu entscheiden.

Payen bemerkt zu der vorhergehenden Abhandlung, dass die Buttersäure hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, wie man

dieselbe jetzt annimmt, sich zwischen die Valeriansäure und die Essigsäure stelle, die beide Producte der Zuckergährung sind.

Die Bildung der Buttersäure, so interessant sie übrigens unter den Umständen ist, unter welchen Pelouze und Gélis sie beobachtet haben, findet sich schon in einer Hypothese erwähnt, welche Dumas, Boussingault und Payen aufgestellt haben, als sie ihre Abhandlung über die Nahrung der Thiere und die Production der Milch mittheilten.

Uebrigens, sagt Payen, ist es passend, hier daran zu erinnern, dass die Buttersäure weit davon entfernt ist, die eigentliche fette Substanz zu sein, welche die Masse der Butter bildet, und man kann hinzufügen, dass es ohne Zweifel schwieriger und noch wichtiger sein möchte, Butter darzustellen ohne Buttersäure, selbst ohne Butyrin, als diese flüchtige Säure und das Butyrin ohne Butter zu produciren. (!)

Da endlich die Buttersäure, sei sie im isolirten Zustande, oder in Verbindung mit dem Butyrin, nicht mehr als ein Hunderttheil, dem Gewichte nach, der ganzen Masse der Butter ausmacht, so wird die Production dieser Säure aus dem Zucker nicht hinreichend sein, um uns den Schlüssel zur Bildung der fetten Substanz der Sahne in der Kuhmilch zu überliefern.

LXVIII.

Notiz über die Bildung von Buttersäure bei der Gährung.

Von

O. L. ERDMANN u. R. F. MARCHAND.

Einige Versuche über die Producte, welche sich bei der Gährung verschiedener Samen unter Wasser erzeugen, gaben uns Gelegenheit, die Bildung reichlicher Mengen von Buttersäure bei diesem Processe zu beobachten.

Weisse Bohnen, welche in der Mitte des Monats Mai in einen mit lufthaltigem Wasser gefüllten und mit einer Gasentwickelungsröhre versehenen Kolben gebracht worden waren, entwickelten nach begonnener Gährung anfangs reine Kohlensäure, später ein Gemenge von Kohlensäure und reinem Wasserstoffgas, nahe in dem Verhältnisse von 2 Vol. Kohlensäure und

1 Vol. Wasserstoffgas. Es hinterliessen nämlich in einem Versuche 119 Cb. C. des entwickelten Gases bei Behandlung mit Kalilauge 40 Cb. C., in einem andern gaben 100 Cb. C. 32 Cb. C. Wasserstoffgas, in einem dritten hinterliessen 344 Vol. 104 Vol. Wasserstoffgas. Um uns von der Reinheit des letztern zu überzeugen, wurden 23 Cb. C. desselben mit 36 Cb. C. reinem Sauerstoffgas über Kalkwasser detonirt. Nach der Detonation des 59 Cb. C. betragenden Gasgemisches blieben 26 Cb. C. übrig, es waren also 33 Cb. C., entsprechend 22 Cb. C. Wasserstoffgas, verschwunden. Das Kalkwasser zeigte keine Trübung. Spätere Versuche mit dem von anderen Samen erhaltenen Wasserstoffgase gaben uns gleiche Resultate.

Weizen, unter Wasser gährend, gab längere Zeit hindurch Kohlensäure und reines Wasserstoffgas in dem Verhältnisse von 3 Vol. Kohlensäure zu 2 Vol. Wasserstoffgas; später zeigte sich das Verhältniss von 2 Vol. Kohlensäure zu 1 Vol. Wasserstoffgas, noch später das von 3 Vol. Kohlensäure zu 1 Vol. Wasserstoffgas.

Erbsen lieferten anfangs reine Kohlensäure, später Kohlensäure mit sehr veränderlichen Mengen von Wasserstoffgas und Spuren von Schwefelwasserstoffgas, welche die Oberfläche des Quecksilbers schwärzten.

In allen diesen Versuchen war die atmosphärische Luft nicht vollkommen ausgeschlossen. Als der mit Wasser übergossene Weizen durch langes Auspumpen unter der Glocke der Luftpumpe völlig von Luft befreit worden war, trat die Gährung nur sehr unvollständig ein, die Mengen von entwickeltem Gas waren nach mehreren Wochen nur sehr gering, es bestand aber eben so wie in dem oben beschriebenen Versuche aus 3 Vol. Kohlensäure auf 2 Vol. Wasserstoffgas.

Nach etwas mehr als zwei Monaten hörte die Gasentwikkelung bei den Bohnen gänzlich auf. Die Flüssigkeit wurde abgegossen; ihr Geruch erinnerte etwas an den von ranziger Butter. Mit Kali behandelt, entwickelte sie einen starken Geruch nach Ammoniak. Mit Phosphorsäure destillirt, gab sie ein saures Destillat von entschiedenem Geruche nach Buttersäure. Dieses, mit Barytwasser gesättigt, von überschüssigem Baryt durch Stehen an der Luft befreit und abgedampft, lieferte in reichlicher Menge ein krystallisirtes Salz, das leicht an seinen äusseren Eigenschaften wie an seinen Reactionen als buttersaurer

Baryt erkannt wurde. Mit Kupferauflösung gab es einen blaugrünen, mit Silbersolution einen weissen Niederschlag; mit Schwefelsäure und Alkohol entwickelte es den charakteristischen Geruch des Butteräthers; auf Wasser geworfen, zeigte es die ausgezeichnete drehende Bewegung u. s. w. 0,379 Gr. des durch Umkrystallisiren gereinigten Salzes lieferten beim Glühen 0,241 Gr. kohlensauren Baryt, entsprechend 49,33 p.C. Baryt, fast genau der von Chevreul gefundenen Menge entsprechend.

Die von den gegohrenen Erbsen und dem Weizen abgegossene Flüssigkeit lieferte, auf gleiche Weise behandelt, ebenfalls buttersauren Baryt.

Die Entwickelung der Gase bei der Gährung unter Wasser bietet einige merkwürdige Erscheinungen dar, auf welche wir später zurückkommen werden. Hier kam es uns nur darauf an, den Zusammenhang der Wasserstoffentwickelung mit der Bildung der Buttersäure nachzuweisen. In dieser Beziehung bemerken wir noch, dass die Flüssigkeit, welche durch zwei Monate langes Zusammenstellen von Maïskörnern mit Wasser erhalten worden war, wobei sich nur höchst unbedeutende Mengen von Kohlensäure entwickelt hatten, kaum Spuren von Buttersäure lieferte.

Wir glauben übrigens daran erinnern zu dürfen dass der eine von uns*) bereits vor mehreren Jahren die Buttersäure als Bestandtheil der in Gährung begriffenen Milch des Kuhbaumes erkannt hat, in welcher sie sich ohne Zweifel in Folge der Gährung erzeugt hatte.

LXIX.

Ueber das flüchtige Oel von Gaultheria procumbens.

Von

WILHELM PROCTIER**).

(Nach einer a. d. Englischen übers. Mittheilung im *Journ. de pharm. et de chim. Avril 1843. p. 275.*)

Vor mehreren Jahren wurde das flüchtige Oel von *Spiraea ulmaria* von Pagenstecher bei der Destillation von Wasser

---

*) Marchand, über die Zusammensetzung der Milch des Kuhbaumes. Dieses Journ. B. XXI. 43.

**) Vergl. dieses Journ. Bd. XXIX. 197.

mit den Blüthen dieser Pflanze entdeckt. Später entdeckte Löwig darin eine Wasserstoffsäure, welche durch die merkwürdigen Verbindungen interessant wird, die sie bei der Verbindung mit anderen Körpern bildet. Das Interesse dieser Reihe von Verbindungen ist aber noch mehr gesteigert worden, seitdem Piria entdeckt hat, dass das Salicin bei seiner Zersetzung Salicylhydrür giebt und dass das letztere eine vollkommene Aehnlichkeit mit der Wasserstoffsäure von *Spiraea ulmaria* hat, besonders aber von dem Zeitpuncte an, wo Ettling durch genaue Analysen die Identität dieser beiden Classen von Verbindungen ausser Zweifel gestellt hat.

Wenn sich das von Löwig Spiroïl, von Piria und Liebig Salicyl genannte hypothetische Radical mit 1 At. Wasserstoff verbindet, so bildet es die salicylige Säure, und letztere giebt bei ihrer Verbindung mit Basen Salze, die man Salicyte nennt.

Wird die salicylige Säure einer oxydirenden Wirkung unterworfen, wie die, welche das Kali, das Wasser und die Wärme äussern, so wandelt sie sich in Salicylsäure um, welche mit den Basen die sogenannten Salicylate giebt. Ferner tauscht die salicylige Säure bei ihrer Verbindung mit Chlor, Brom und Jod 1 Aeq. Wasserstoff gegen 1 Aeq. dieser Körper aus, und es entstehen daraus Säuren, wie Chlorsalicylsäure u. s. w.

Seit einigen Jahren glaubte man, dass zwischen dem flüchtigen Oele von *Gaultheria procumbens* und dem von *Spiraea ulmaria* eine Analogie stattfände, denn ihr Geruch und ihre Dichtigkeit waren dieselben. Aber Niemand hat sich der Arbeit unterzogen, um die Wahrheit dieser Behauptung darzuthun. In der Hoffnung, diese Frage aufzuklären, ist diese Arbeit von mir unternommen worden.

Die unterscheidenden Eigenschaften des flüchtigen Oels von *Gaultheria* sind bei vielen Reactionen identisch mit denen befunden worden, die man der salicyligen Säure beilegt; aber doch bieten diese beiden Oele Verschiedenheiten dar. Sie haben dieselbe Dichtigkeit, und ihre wässerigen Lösungen färben alle beide die Eisenoxydsalze purpurroth.

Die durch die Vereinigung des Oels von *Gaultheria* mit Kali, Natron und Kupfer erzeugten Verbindungen haben viel

Aehnlichkeit mit den Salzen, welche die salicylige Säure bei ihrer Verbindung mit denselben Basen bildet.

Die Einwirkung eines Ueberschusses von geschmolzenem Kali auf dieses Oel giebt einen krystallisirten Körper, dessen Reactionen mit denen identisch sind, die Liebig der Salicylsäure beilegt.

Der aus der Verbindung des flüchtigen Oels von *Gaultheria* mit Kali entstehende Körper erleidet beim Aussetzen an die feuchte Luft eine Veränderung, ähnlich der, welche das salicyligsaure Kali, wenn es in dieselben Umstände versetzt wird, erleidet. Die Einwirkung des Broms und Chlors auf dieses Oel giebt denen analoge Verbindungen, welche die salicylige Säure mit diesen beiden Körpern erzeugt. Die Salpetersäure bildet mit diesen beiden Oelen Verbindungen, bei denen man dieselben Aehnlichkeiten wiederfindet.

Aber andererseits hat das Oel von *Gaultheria* einen höheren Siedepunct als die salicylige Säure. Dieses Oel bildet mit Ammoniak eine Verbindung, die von dem salicyligsauren Ammoniak sich dadurch unterscheidet, dass sie durch eine Säure nicht zersetzt wird, die das Oel in Freiheit setzt, und beim Zusammentreffen mit Kali kein Ammoniak entwickelt. Alle meine Bemühungen, um das Salicylimid nach den von Liebig angegebenen Verfahrungsarten zu bereiten, sind fruchtlos gewesen. Die Verbindungen des Baryts und Bleies mit dem Oele von *Gaultheria* sind weiss, während die salicyligsauren Salze dieser Oxyde gelb sind. Der Charakter aber, durch welchen diese beiden Körper sich am meisten unterscheiden, ist folgender: Mit aufgelöstem Kali gekochtes Oel von *Gaultheria* wird beim Sättigen des Alkali's mit einer Säure nicht in Freiheit gesetzt, wie diess bei dem Oele von *Spiraea ulmaria* der Fall ist, wenn es auf dieselbe Weise behandelt wird, sondern es scheidet sich dagegen ein krystallinischer Absatz ab. Dieser Absatz zeigt sich auch allemal bei der Behandlung desselben mit einem Ueberschusse von geschmolzenem Kali.

Flüchtiges Oel von Gaultheria procumbens.

Dieses Oel wird von den amerikanischen Pharmaceuten zur Aromatisirung der Sirupe u. s. w. angewandt. Es kommt aus Neu-Jersey, wo der Strauch, der es liefert, in grosser Menge

wächst. Im Handel hat es eine mehr oder weniger rothe Farbe. Ist es aber frisch destillirt, so ist es wenig gefärbt oder ganz farblos. Zufolge mehrerer Operationen ist seine Dichtigkeit 1,173 und sein Siedepunct 211° C., bei welchem Temperaturgrade das Thermometer während des übrigen Theiles der Operation stationär bleibt. Es hat einen warmen und aromatischen Geschmack, ist in Wasser nicht sehr löslich, aber genug, um ihm seinen Geschmack und Geruch mitzutheilen. Es mischt sich mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen.

Die wässerige Auflösung nimmt durch die Eisenoxydsalze eine purpurrothe Farbe an. Tropfenweise in eine Kali- oder Natronlösung gegossen, wird es sogleich fest und weiss und fällt aus der Flüssigkeit nieder. Während dieser Reaction entwickelt sich Wärme.

Das Oel von *Gaultheria* zersetzt die kohlensauren Salze von Kali und Natron, aber die Entwickelung der Kohlensäure ist nur beim Erhitzen wahrzunehmen. Leitet man Chlor oder Brom in dieses Oel, so findet eine Vereinigung statt, die Temperatur steigt, und es entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure. Wenn Jod darin aufgelöst wird, so theilt es ihm eine rothe Farbe mit, es findet aber zwischen diesen beiden Körpern keine chemische Reaction statt, denn wenn man seine Auflösung erhitzt, so verflüchtigt sich das Jod, ohne von Jodwasserstoffsäure begleitet zu sein.

Salpetersäure von 1,40 Dichtigkeit wandelt bei Unterstüzzung von Wärme dieses Oel in eine weisse krystallinische Substanz um, welche saure Eigenschaften besitzt. Während diese Reaction eintritt, werden röthliche Dämpfe frei. Rauchende Salpetersäure reagirt auf eine sehr heftige Weise auf dieses Oel, selbst in der Kälte, und die sich bildende Säure ist nicht dieselbe wie die mit Salpetersäure von 1,40 Dichtigkeit erhaltene. Setzt man zu dem Oele von *Gaultheria* concentrirte Schwefelsäure zu, so färbt sich diese ein wenig, und wenn man die Temperatur steigert, so wird der Geruch des Oels zerstört.

Bei der Destillation dieses Oels mit einer Kalilösung hat das Product derselben weder den Geruch noch den Geschmack des Oels. Der sich bildende saure Körper bleibt mit dem Kali verbunden. Folglich ist die Zusammensetzung

des Oels von *Gaultheria* nicht einerlei mit der des Oels von *Spiraea ulmaria*, denn wenn letzteres in dieselben Umstände versetzt wird, so giebt es ein flüchtiges Oel, welches nicht mehr die Eigenschaften der salicyligen Säure hat.

Oel von Gaultheria und Ammoniak.

Wird das Oel durch Schütteln mit einer Ammoniaklösung gemengt, so verschwindet es allmählig. Die Auflösung nimmt eine braune Farbe an, und wenn das Gemenge der Verdunstung überlassen wird, giebt es Krystalle, je nachdem das Ammoniak sich verflüchtigt. Diese Krystalle, in siedendem Alkohol aufgelöst, setzen sich beim Erkalten ab. Man wiederholt diese Operation zweimal, und man erhält vierseitige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung.

Diese Substanz ist etwas löslich in Wasser, aber mehr in der Wärme als in der Kälte. Auch setzt sie sich aus einer in der Wärme gesättigten Auflösung in Büscheln ab. Sie löst sich in Alkohol und Aether auf, aber ihr bestes Auflösungsmittel ist Ammoniakflüssigkeit. Indessen fällt sie daraus nieder, wenn man das überschüssige Ammoniak durch eine Säure sättigt. Sie ist in einer Kalilösung gleichfalls löslich ohne Ammoniakentwickelung, selbst beim Erhitzen der Flüssigkeit.

Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure reagiren in der Kälte auf diese Verbindung nicht. Aber in der Wärme löst sie sich auf, ohne von der Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt zu werden. Denn wenn man diese sauren Auflösungen mit Wasser verdünnt, so scheidet sich die Verbindung des Ammoniaks und des Oels von *Gaultheria* davon ab. Wenn man sie jedoch mit Salpetersäure erhitzt, so wird sie zersetzt, und es entwickeln sich rothbraune Dämpfe. Sie schmilzt in verschlossenen Gefässen bei 118° C. und sublimirt einige Grade darüber, ohne einen Rückstand zu lassen. Dieses Sublimat ist in Schuppen mit irisirendem Wiederscheine krystallisirt. Sie sind völlig weiss, durchsichtig, und besitzen dieselben Eigenschaften wie vor ihrer Sublimation.

Die Verbindung des Oels von *Gaultheria* und des Ammoniaks kommt beim schnellen Erhitzen in Fluss und verwandelt sich nachher in Dämpfe, ohne Ammoniak zu entwickeln. Diese Verbindung hat weder Geschmack noch Geruch; wird

sie aber in der erstern Gestalt erhalten, d. h. wenn sie aus einer weingeistigen Auflösung krystallisirt ist, besitzt sie einen aromatischen Geruch.

Eine geringe Portion dieser Verbindung, drei Wochen lang im feuchten Zustande erhalten, erlitt nicht die geringste Veränderung. Weder Säuren noch Basen, noch irgend ein anderes Agens kann das Oel von dem Ammoniak trennen.

Oel von Gaultheria und Kali.

Wenn dieses Oel zu einer concentrirten Kalilösung zugesetzt wird, so erfolgt ihre Verbindung augenblicklich. Es entsteht daraus eine krystallinische Substanz, welche man zwischen Fliesspapier presst, um sie von dem grössten Theile des überschüssigen Alkali's zu befreien. Wird sie in einer geringen Menge von siedendem Alkohol aufgelöst, so scheiden sich beim Erkalten sechsseitige Tafeln ab. Diese Krystalle sind durchsichtig, fast farblos und sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Dieses Salz verändert sich im völlig trocknen Zustande nicht an der Luft. Wenn es aber feucht ist, wird es braun und endlich schwarz. Säuren zersetzen es, und das Oel wird in Freiheit gesetzt. Es giebt mit den Salzen des Baryts, Bleies und Zinks weisse Niederschläge, einen gelben Niederschlag mit den Quecksilbersalzen, einen grauen mit dem salpetersauren Silberoxyd und einen bläulich-grauen mit dem schwefelsauren Eisenoxydul.

Wenn man einen Ueberschuss des Oels von *Gaultheria* anwendet, um die eben angegebene Verbindung zu erhalten, so ist das sich aus einer weingeistigen Auflösung abscheidende Salz in nadelförmigen Krystallen. Wenn man sie mit Wasser zusammenbringt, so lösen sie sich auf, und zugleich scheidet sich ein Theil des Oels von *Gaultheria* ab.

Oel von Gaultheria und Natron.

Die Verbindung dieser beiden Körper bietet dieselben Charaktere dar wie die des Kali's. Dieses Salz krystallisirt in kleinen, vollkommen weissen Prismen. Es ist in Wasser und Alkohol weit weniger löslich als das Kalisalz.

Oel von Gaultheria und Baryt.

Chlorbaryum, zu der Auflösung eines der beiden vorigen Salze zugesetzt, erzeugt einen weissen flockigen Niederschlag. Wenn man in der Kälte Oel von *Gaultheria* in eine Auflösung von Chlorbaryum giesst und schüttelt, so erhält man gleichfalls einen weissen Niederschlag, welcher die dem weiter oben erwähnten eigenthümlichen Charaktere hat. Durch Zusetzen einer Säure zum Wasser, welches dieses Salz aufgelöst hält, wird es zersetzt und das Oel frei gemacht.

Zersetzung der alkalischen Salze des Oels von Gaultheria durch die Wärme.

Wenn man in der Kälte schwefelsaures Eisenoxydul zu einer Auflösung des Kalisalzes oder Natronsalzes zusetzt, so bildet sich ein bläulich-grauer Niederschlag. Wenn dagegen die alkalische Flüssigkeit einige Zeit gekocht wird und man probirt mit einem Eisensalze, so bildet sich kein Niederschlag, sondern die Flüssigkeit bleibt durchsichtig und nimmt eine intensiv rothe Farbe an. Sobald das Barytsalz erhitzt wird, giebt es ähnliche Resultate. Wenn man eine Säure zu einer gekochten Auflösung zusetzt, so erhält man, statt Oel abzuscheiden, eine weisse krystallinische Substanz. Diese krystallinische Substanz, in einem verschlossenen Gefässe erhitzt, verflüchtigt sich ohne Rückstand. Sie condensirt sich zu schiefen vierseitigen Prismen, die an den Enden schief abgeschnitten sind. Beim Auflösen in warmem Wasser giebt sie mit dem schwefelsauren Eisenoxydul einen schönen purpurfarbenen Niederschlag, welcher das charakteristische Kennzeichen der Säure ist, die sich durch die Reaction eines Ueberschusses von geschmolzenem Kali auf das Oel von *Gaultheria* bildet und alle Eigenthümlichkeiten der Salicylsäure zeigt.

Oel von Gaultheria und Bleioxyd.

Schüttelt man einige Zeit dieses Oel mit in Wasser suspendirtem Bleioxyd, so entsteht eine Verbindung, und durch Waschen mit Alkohol befreit man das Salz von dem anhangenden Oele.

Man kann dieses Salz auch durch Zersetzen des Kalisalzes mit essigsaurem Bleioxyd erhalten. Es ist ein weisses Pulver.

Wenn man, während es suspendirt ist, eine Säure zusetzt, so schwimmen Kügelchen von Oel auf der Flüssigkeit.

Oel von Gaultheria und Kupferoxyd.

Schüttelt man Kupferoxydhydrat mit einer wässrigen Lösung des Oels von *Gaultheria*, so wird die blaue Flüssigkeit grün, und der Geruch des Oels verschwindet. Man muss die Vorsicht gebrauchen, einen Ueberschuss von Oel anzuwenden, um das ganze Oxyd zu sättigen. Man wäscht das Salz mit Alkohol. Dieses Salz ist ein grünes Pulver. Beim Erhitzen zersetzt es sich. Eben diess ist bei seiner Suspension in Wasser der Fall; denn beim Zusetzen einer Säure giebt das Oel seine Verbindung auf und tritt auf die Oberfläche der Flüssigkeit.

Oel von Gaultheria und Sauerstoff.

Unter dem Einflusse der Wärme erzeugt das Oel von *Gaultheria* mit Kali dieselben Reactionen wie bei der Behandlung der salicyligen Säure mit demselben Agens. Es entwickelt sich Wasserstoff, und beim Erkalten gesteht das Ganze zu einer krystallinischen Masse, ohne dass eine Spur von Oel in Freiheit gesetzt wird. Wenn man die Masse in Wasser auflöst und einen Ueberschuss von verdünnter Chlorwasserstoffsäure hineingiesst, so bildet sich ein weisser Niederschlag, welcher aus krystallisirten Büscheln besteht, die das Aussehen der Benzoësäure haben. Man wäscht sie mit kaltem Wasser, nachher löst man sie in dieser Flüssigkeit in der Wärme auf, und beim Erkalten bilden sich schöne seidenglänzende Krystalle, welche vierseitige Prismen mit schief abgeschnittenen Enden sind.

Diese Substanz besitzt die Eigenschaften einer Säure. Sie ist in Wasser etwas löslich, dem sie eine saure Reaction giebt. Sie löst sich in dieser Flüssigkeit leichter in der Wärme, als in Alkohol und Aether auf. Sie schmilzt bei 121° C. Beim Steigern der Temperatur verflüchtigt sie sich, ohne eine Veränderung zu erleiden, und condensirt sich zu sehr glänzenden Prismen, welche regelmässiger sind als die auf nassem Wege erhaltenen. Die Dämpfe dieser Säure erregen beim Einathmen Husten. Ihr Geschmack ist süss wie der des essigsauren Bleioxyds. Wird sie verschluckt, so bewirkt sie einen Reiz in der Kehle. Sie zersetzt die kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen. Ausserdem giebt sie mit den Eisenoxydsalzen eine sehr schöne pur-

purrothe Flüssigkeit. Salpetersäure von 1,40 Dichtigkeit reagirt auf dieselbe in der Kälte nicht; wenn man aber das Gemenge erhitzt, so entwickeln sich rothbraune Dämpfe, und es bildet sich eine krystallisirte gelbe Substanz. Rauchende Salpetersäure greift sie bei der Temperatur der umgebenden Luft an. Mit Kali gesättigt, giebt die Säure ein in Federn krystallisirtes Salz, das sich in Wasser, Alkohol und Aether auflöst. Die Lösung wird durch die Bleisalze und Zinnsalze, nicht durch die Baryt-, Zink-, Kupfer- und Eisensalze gefällt. Das mit Natron erhaltene Salz zeigt dieselben Charaktere wie das des Kali's.

Ihr Ammoniaksalz krystallisirt in Nadeln. Beim Erhitzen bis zu 126,5° C. kommt es in Fluss und sublimirt in glänzenden Schuppen mit irisirendem Wiederscheine. Wenn man die Temperatur zu sehr steigert, so zersetzt es sich zum Theil und lässt einen Rückstand von kohlensaurem Ammoniak zurück. Es ist in Wasser löslich, und die mit Kali behandelte Flüssigkeit entwickelt Ammoniak.

Wird schwefelsaures Eisenoxydul zu Auflösungen des einen der vorigen Salze zugesetzt, so nehmen sie eine dunkelrothe Farbe an. Wenn man aber statt des Eisenoxydulsalzes das Eisenoxydsalz anwendet, so nehmen sie eine purpurrothe Farbe an.

Wenn man zu einer siedenden Auflösung dieser Säure einen Ueberschuss von kohlensaurem Bleioxyd zusetzt, so entwickelt sich Kohlensäure. Filtrirt man die noch warme Flüssigkeit, so setzen sich bei ihrem Erkalten schöne vierseitige Krystalle ab. Sie sind das Bleisalz.

Oel von Gaultheria und Chlor.

Das Oel absorbirt Chlor lebhaft, entwickelt Chlorwasserstoffsäure, färbt sich gelb und erhitzt sich schnell. Aber diese Steigerung der Temperatur nimmt in dem Maasse ab, als die Reaction des Chlors nachlässt. Man lässt so lange Chlor zu, bis sich keine Chlorwasserstoffsäure mehr bildet und die Flüssigkeit krystallisirt. Die Krystalle werden in siedendem absolutem Alkohol aufgelöst, und es setzen sich beim Erkalten rhombische durchsichtige Platten von gelblich-weisser Farbe ab. Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol, Aether und in den Auflösungen der fixen Alkalien. Wenn man daher Krystalle dieser Verbindung in stark mit Kali geschwän-

gertes Wasser bringt, so werden sie roth, und indem sie sich mit Hülfe der Wärme darin auflösen, theilen sie ihm eine röthliche Farbe mit. Eine zu dieser Auflösung zugesetzte Säure fällt die gechlorte Substanz, ohne dass dieselbe eine Veränderung erleidet. Bei 104° C. schmilzt sie zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallisirt. Erhitzt man sie in verschlossenem Gefässe, so sublimirt sie bei einigen Graden über ihrem Siedepuncte in rhombischen Krystallen. Ihre Dämpfe verbrennen mit einer grünlichen Farbe. Schwefelsäure löst dieselbe auf, aber sie fällt durch einen Zusatz von Wasser daraus nieder. Sie hat einen warmen Geschmack und einen eigenthümlichen Geruch. Diese gechlorte Verbindung ist in einer alkalischen Flüssigkeit löslich, und man erhält beim Abdampfen der Flüssigkeit ein rothes Salz. Diese Löslichkeit der gechlorten Substanz in Kali, wobei sie keine Zersetzung erleidet, so wie andere Charaktere, machen die Identität dieses Körpers mit der Chlorosalicylsäure wahrscheinlich.

Oel von Gaultheria und Brom.

Giesst man Brom auf Oel von *Gaultheria*, so steigt die Temperatur sogleich und es wird Bromwasserstoffsäure frei. Wenn sich das ganze Oel verbunden hat, so krystallisirt die Flüssigkeit. Man giebt eine gelinde Hitze, um den Ueberschuss von Brom und Bromwasserstoffsäure zu entfernen, wodurch beim Erkalten als Rückstand eine vollkommen reine Bromverbindung bleibt. Aus der siedenden weingeistigen Lösung fallen beim Erkalten Krystallbüschel nieder. Diese Verbindung schmilzt bei 60° C. und fängt an, sich bei 65° C. zu verflüchtigen; sie krystallisirt aber erst einige Zeit, nachdem sie erkaltet ist. Beim Erhitzen in verschlossenem Gefässe condensiren sich ihre Dämpfe zu kleinen Tropfen, welche bei ruhigem Hinstellen Krystalle geben. Diese bromhaltige Substanz besitzt einen Geruch und Geschmack, verschieden von denen der gechlorten Verbindung. Ihre Lösung in Kali ist gelb. Sie fällt daraus als weisses Pulver nieder, wenn man eine Säure darauf giesst.

Oel von Gaultheria und Jod.

Gaultheriaöl löst Jod sehr gut auf, verbindet sich aber nicht direct damit; denn man kann dieses Gemenge der Einwirkung

der Wärme unterwerfen, ohne dass sich Jodwasserstoffsäure erzeugt. Wenn indessen einer von diesen beiden Körpern mit Jodkalium völlig gemengt ist, so nimmt letzteres eine braune Farbe an, und indem sich die Temperatur allmählig steigert, entweichen rothe Dämpfe und condensiren sich an den Wänden der Röhre zu Krystallen. Diese Krystalle sind unlöslich in Wasser, lösen sich aber in Alkohol und Aether. Sie kommen sehr leicht in's Schmelzen.

Gaultheriaöl und Cyan.

Wenn man in einer Röhre ein inniges Gemenge der Brom- oder Chlorverbindung mit Cyankalium oder Cyanquecksilber erhitzt, so steigen weisse Dämpfe auf und verdichten sich zu einer öligen Substanz, die beim ruhigen Hinstellen in Nadeln krystallisiren kann. Ihr Geruch ist charakteristisch, und sie ist in Alkohol und Aether löslich.

Einwirkung des Ammoniaks auf die Verbindung von Chlor und Gaultheriaöl.

Die gechlorte Verbindung des Gaultheriaöls wurde nach mehrmaligem Erhitzen, bis sie keine freie Chlorwasserstoffsäure mehr enthielt, in eine lange Röhre gebracht, in welche einige Zeit ein Ammoniakstrom geleitet wurde. Es entwickelte sich keine Feuchtigkeit, und die dem Versuche unterworfene Substanz nahm statt der weissen eine graue Farbe an. Das Wasser, welches als Waschwasser gedient hatte, nahm eine gelbe Farbe an und gab mit dem salpetersauren Silberoxyd einen weissen, in Ammoniak löslichen Niederschlag. Nach dem Trocknen wurde diese Substanz in siedendem Alkohol aufgelöst, woraus sie in Platten niederfiel, die beim Erkalten gelb wurden. Diese Platten waren in einer warmen Lösung von Kali löslich, die sie gelb färbten, ohne dass daraus Ammoniakdämpfe entwichen.

Eine in die alkalische Flüssigkeit gegossene Säure hat daraus eine weisse Substanz abgeschieden. Diese Substanz schien nicht die Charaktere des Chlorosalicylimids zu besitzen.

Einwirkung der Salpetersäure auf das Gaultheriaöl.

Setzt man dieses Oel zu Salpetersäure von 1,40 Dichtigkeit, so findet keine Reaction statt. Nimmt man aber seine Zuflucht zur Wärme, so zeigen sich reichliche rothbraune Dämpfe, und das Oel wandelt sich in eine gelbe krystallinische Substanz um. Dieselbe wird gehörig mit Wasser gewaschen und in siedendem Alkohol aufgelöst, woraus sie sich beim Erkalten der weingeistigen Flüssigkeit in seidenglänzenden Krystallen von blassgelber Farbe absetzt, die saure Eigenschaften besitzen. Sie sind etwas löslich in Wasser, dem sie eine gelbe Farbe geben, aber in Alkohol und Aether lösen sie sich leichter auf. Bei 93° C. kommen diese Krystalle in's Schmelzen und geben eine gelbe Flüssigkeit, aus der ein gelbes Sublimat entweicht. Auch bleibt Kohle als Rückstand zurück. Sie färben Lakmuspapier gelb, ohne dass sich eine Spur von rother Färbung zeigt. Aufgelöst, färben sie die Haut und die Nägel dunkelgelb. Sie haben wenig Geschmack; dagegen erzeugen sie aber einen Husten verursachenden Reiz in der Kehle.

Diese Säure erzeugt bei ihrer Verbindung mit dem Kali ein dunkelgelbes Salz. Das Ammoniaksalz krystallisirt in hellgelben Nadeln, die, dem Einflusse der Wärme unterworfen, schmelzen und in kleinen Krystallen von derselben Beschaffenheit sublimiren. Das Ammoniaksalz detonirt nicht beim Erhitzen, wie es bei den anderen Salzen dieser Säure der Fall ist.

Eine Auflösung eines der weiter oben erwähnten Salze giebt mit dem essigsauren Bleioxyd und dem salpetersauren Quecksilberoxyd einen gelben, mit dem schwefelsauren Kupferoxyd einen grünen Niederschlag und mit dem schwefelsauren Zinkoxyd und dem salpetersauren Silberoxyd nichts. Beim Zusetzen einer Säure zersetzen sich diese Salze. Ihre Säure fällt in Krystallform nieder.

Das Bleisalz und das Kalisalz detoniren beide beim schnellen Erhitzen und lassen einen kohligen Rückstand zurück. Dieses Phänomen charakterisirt die Salze der Nitrosalicylsäure.

Wenn man Gaultheriaöl tropfenweise in rauchende Salpetersäure giesst, so erfolgt eine heftige Reaction. Es findet eine lebhafte Wärmeentwickelung statt, und eine grosse Menge von salpetriger Salpetersäure entweicht. Es entsteht daraus eine

orangegelbe Substanz von harzigem Aussehen, welche aus ihrer weingeistigen Auflösung in gelben Schuppen krystallisirt. Sie hat einen widerlich bittern Geschmack und einen ihr eigenthümlichen Geruch. Sie löst sich in Kali auf und erzeugt eine gelbe Flüssigkeit, aber beim Sättigen des Alkali's durch eine Säure giebt sie keinen Niederschlag.

Man kann aus diesen Untersuchungen den Schluss ziehen, dass das Oel von *Gaultheria procumbens* eine Wasserstoffsäure ist, welche Salze mit den Basen und bestimmte Verbindungen mit dem Chlor, Brom und Jod giebt, wie es der Fall mit der salicyligen Säure ist; sie zeigt aber von der letztern verschiedene Eigenschaften, so dass ihre Identität nicht sehr wahrscheinlich ist. Das einzige Mittel, diese Frage mit Bestimmtheit zu entscheiden, würde die genaue Analyse des Oels und seiner Verbindungen sein. Der Verfasser konnte diesen Theil seiner Beobachtungen nicht vollführen, aus Mangel an genauen Instrumenten, und er sah sich genöthigt, diese Arbeit auf einen spätern Zeitraum zu verschieben.

LXX.

Ueber das Olivil.

Von

A. SOBRERO.

(Journ. de pharm. et de chim. Avril 1843. p. 286.)

Das im Jahre 1816 von Pelletier entdeckte und analysirte Olivil wird sehr leicht erhalten, wenn man zuerst das gepulverte Harz des Oelbaumes einer Behandlung mit Aether unterwirft, nachher den Rückstand in siedendem Alkohol auflöst und die filtrirte Auflösung durch Erkalten krystallisiren lässt. Man befreit es leicht von der harzigen Substanz, die es verunreinigt, indem man es auf ein Filter bringt und es mit kaltem Alkohol wäscht, der nur sehr wenig davon auflöst und es ganz weiss zurücklässt. Durch Wiederauflösen und Umkrystallisiren derselben erhält man es in kleinen glänzenden strahligen Nadeln.

Das Olivil löst sich sehr gut in Alkohol und in Wasser auf und

krystallisirt in beiden Vehikeln. Es löst sich auch in Aether, aber in geringer Menge, und in den flüchtigen und fixen Oelen auf.

Das Olivil zeigt, wie die Lithofellinsäure, die Sylvinsäure und andere Substanzen, das Phänomen einer verschiedenen Schmelzbarkeit, je nachdem es krystallisirt oder amorph ist. In Krystallen ist sein Schmelzpunct bei 120°. Es nimmt beim Schmelzen ein harziges Aussehen an, verliert und gewinnt nichts an Gewicht. Beim Erkalten verliert es seine Durchsichtigkeit nicht. Es bekommt Risse, ohne seine krystallinische Structur wieder anzunehmen. Sein Schmelzpunct ist alsdann bei 70°. Beim Auflösen in Alkohol und beim Umkrystallisiren erhält es seinen vorigen Schmelzpunct, d. h. 120°, wieder.

Das Olivil kann wasserfrei, einfach wasserhaltig oder doppelt wasserhaltig sein. Das wasserfreie Olivil wird durch Krystallisiren in wasserfreiem Alkohol oder durch Schmelzen des in Wasser krystallisirten Olivils erhalten. Seine Zusammensetzung leitet auf die Formel $C_{28} H_{18} O_{10}$ (in Aequivalenten).

Das in Wasser krystallisirte Olivil, welches im luftleeren Raume der Luftpumpe neben Schwefelsäure so lange getrocknet wurde, bis es nichts mehr an Gewicht verlor, hält 1 Aeq. Wasser zurück, das man ihm durch Schmelzen nicht entziehen kann. Seine Zusammensetzung giebt die Formel $C_{28} H_{19} O_{11}$.

Das in Wasser krystallisirte Olivil, welches zwischen Fliesspapier so lange gepresst wurde, bis es pulverig und trocken anzufühlen war, hält 2 Aeq. Wasser zurück. Es hat alsdann die durch die Formel $C_{28} H_{20} O_{12}$ ausgedrückte Zusammensetzung.

Das Olivil verbindet sich mit dem Bleioxyd auf indirectem Wege. Es giebt ein Salz, dessen Zusammensetzung 1 Aeq. wasserfreies Olivil und 2 Aeq. Bleioxyd, $C_{28} H_{18} O_{10} + 2PbO$, darstellt.

Die von Pelletier angegebene Zusammensetzung des Olivils stimmt mit keiner der so eben angegebenen überein. Dieser Chemiker hatte für diesen Körper die Formel in Atomen $C_{12} H_9 O_2$ und die Zusammensetzung in 100 Theilen zu 63,84 Kohlenstoff, 8,06 Wasserstoff und 28,10 Sauerstoff angegeben. Keiner der von mir angegebenen drei Zustände des Olivils giebt eine solche Zusammensetzung.

LXXI.

Ueber die Farbstoffe der persischen Beeren (Gelbbeeren).

Von

ROBERT KANE.

(*The Lond., Edinb. and Dubl. phil. Mag. July 1843. p. 3.*)

Diese Beeren, die Frucht des Kreuzdorns, *Rhamnus tinctoria*, werden aus der Levante und dem Süden Frankreichs für die Färber eingeführt, denen sie eine gelbe Farbe liefern, die einen grossen Glanz besitzt, obwohl sie nicht so beständig ist wie einige andere. Das Aussehen der Beeren, wie sie im Handel vorkommen, ist sehr verschieden, da einige Exemplare, und diese sind am theuersten, grösser, voller und von heller olivengrünlicher Farbe, andere dagegen kleiner, zusammengeschrumpft und von dunkelbrauner Farbe sind. Ich glaube, dass die ersteren das Aussehen haben, als wären sie vor ihrer völligen Reife eingesammelt worden, während die letzteren ihren veränderten Charakter dem Umstande verdanken, dass sie länger an dem Stengel geblieben oder ohne Vorsicht getrocknet worden sind.

Der Farbstoff dieser zwei Sorten ist wesentlich verschieden. Die unreifen Beeren treten an reines Wasser nur wenig Farbe ab und geben beim Digeriren in Aether eine reichliche Menge einer goldgelben Substanz, die ich *Chrysorhamnin* nenne. Die dunkelfarbigen Beeren enthalten wenig von der in Aether löslichen Substanz, geben aber an siedendes Wasser eine olivengelbe Substanz ab, die ich in ihrer reinen Gestalt *Xanthorhamnin* nenne. Diese Substanz wird jedoch nur durch Zersetzung der erstern erzeugt. Werden daher die unreifen Beeren einige Minuten in Wasser gekocht, so geben sie nach dem Trocknen an Aether kaum Spuren von *Chrysorhamnin* ab, indem dieser Stoff beim Zusammentreffen mit Luft und heissem Wasser sich in *Xanthorhamnin* umwandelt.

Mit Uebergehung einer detaillirten Angabe der Reinigung und Analyse dieser Körper, besitzen dieselben die im Folgenden aufgeführten Eigenschaften und Zusammensetzung.

Das *Chrysorhamnin* besitzt eine herrliche goldgelbe Farbe und ein krystallinisches Aussehen und kann in glänzenden sternförmigen Büscheln von kurzen seidenglänzenden Nadeln erhalten werden. Es ist in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich, und wenn es mit Wasser gekocht wird, scheidet sich der aufgelöste Theil nach dem Abkühlen nicht ab, sondern ist in Xanthorhamnin umgewandelt. Es löst sich in Alkohol auf, wird aber nach dem Abdampfen desselben nicht erhalten, ohne eine grosse Veränderung erlitten zu haben. Es löst sich jedoch in Aether in reichlicher Menge auf und setzt sich bei freiwilliger Verdunstung seiner Auflösung in reiner Gestalt ab. Es hat keine saure Reaction, löst sich aber in alkalischen Lösungen auf, in denen es sich jedoch auch sehr verändert.

Nach dem Trocknen bei 212° F. bestand es aus:

	I.	II.
Kohlenstoff	58,23	57,81
Wasserstoff	4,77	4,64
Sauerstoff	37,00	37,55
	100,00	100,00.

Diese Zahlen geben die Formel $C_{23} H_{11} O_{11}$, nach welcher sein sollten:

C_{23} =	138	58,23
H_{11} =	11	4,64
O_{11} =	88	37,13
	237	100,00.

Nach Zusetzen einer weingeistigen Auflösung von Chrysorhamnin zu einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd, bildet sich ein herrlicher gelber Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 212° sich durch die Formel $C_{23} H_{11} O_{11} + 2PbO$ ausdrücken liess, woraus sich folgende Zahlen ergeben:

	Theorie.		Versuch.
Kohlenstoff	138,0	29,98	29,62
Wasserstoff	11,0	2,39	2,19
Sauerstoff	88,0	19,11	19,59
Bleioxyd	223,4	48,52	48,60
	460,4	100,00	100,00.

Bei der Analyse ging etwas Wasser verloren, was jedoch auf die daraus abgeleitete Formel keinen Einfluss hat.

Durch Zersetzung eines basischen essigsauren Bleioxyds wurde ein gelber Niederschlag erhalten, welcher aus 1 Aeq. Chrysorhamnin in Verbindung mit 3 Aeq. Bleioxyd bestand.

Das Chrysorhamnin kann leicht in seiner natürlichen Beschaffenheit in der Beere beobachtet werden. Es überzieht das Innere der Kapselzellen als glänzender, wie Harz aussehender, blassgelber und halbdurchsichtiger Ueberzug.

Das Xanthorhamnin bildet sich, wenn man Chrysorhamnin in einer Schale in Wasser kocht, so dass der Luft freier Zutritt gestattet wird. Es löst sich mit einer olivengelben Farbe auf, und nach dem Abdampfen bis zur Trockne bleibt es als eine dunkle extractartige Masse zurück, die in Aether ganz unlöslich ist, sich aber in reichlicher Menge in Alkohol und Wasser auflöst. Es kann auch aus den Beeren ohne vorhergehende Abscheidung des Chrysorhamnins durch eine ähnliche Behandlung erhalten werden, es wird aber alsdann durch eine damit gemengte gummiartige Substanz verunreinigt. Es ist sehr schwer zu bestimmen, wann diese Substanz als wasserfrei betrachtet werden kann. Bereitet durch Verdunstung über Schwefelsäure im luftleeren Raume, ist es ganz trocken und kann gepulvert werden. Beim Erhitzen aber wird es unter 212° flüssig und giebt so lange Wasserdampf aus, bis die Temperatur auf 350° gestiegen ist, über welche hinaus die organische Substanz selbst nicht erhitzt werden kann, ohne sich zu zersetzen. Nach dem Erkalten nimmt es sein völlig trocknes Aussehen wieder an und kann leicht gepulvert werden.

Es wurde hierauf in allen diesen Perioden des Trocknens analysirt und gab folgende Resultate:

Getrocknet im luftleeren Raume.		Daraus abgeleitete Formel.		
Kohlenstoff	34,74	C_{23} =	138	34,78
Wasserstoff	6,93	H_{27} =	27	6,80
Sauerstoff	58,33	O_{29} =	232	58,42
	100,00		397	100,00.

Getrocknet bei 212°.			Daraus abgeleitete Formel.		
Kohlenstoff	49,97	51,20	C_{23} =	138	50,92
Wasserstoff	5,18	5,28	H_{13} =	13	4,80
Sauerstoff	44,85	43,52	O_{15} =	120	44,28
	100,00	100,00		271	100,00.

Getrocknet im Oelbade bei 320°.		Daraus abgeleitete Formel.		
Kohlenstoff	52,55	C_{23} =	138	52,67
Wasserstoff	5,15	H_{12} =	12	4,58
Sauerstoff	42,30	O_{14} =	112	42,75
	100,00		262	100,00.

Durch Zusetzen einer Auflösung von Xanthorhamnin zu Auflösungen von essigsaurem Bleioxyd können zwei Verbindungen gebildet werden, eine durch neutrales essigsaures Bleioxyd, die andere durch Anwendung des dreifach-basischen Salzes. Es ist aber schwierig, jedes derselben mit einigen Spuren von dem andern unvermischt zu erhalten, und es wich daher die Analyse beider von der wahren Atomenconstitution ab. So giebt das zweifach-basische Salz:

Getrocknet bei 212°.			Daraus abgeleitete Formel.		
Kohlenstoff	26,58		C_{23} =	138,0	26,93
Wasserstoff	2,86		H_{15} =	15,0	2,93
Sauerstoff	25,97		O_{17} =	136,0	26,54
Bleioxyd	45,36	44,59	2PbO =	223,4	43,60
	100,77			512,4	100,00.

Das dreifach-basische Salz giebt:

Getrocknet bei 212°.			Daraus abgeleitete Formel.		
Kohlenstoff	21,89	22,07	C_{23} =	138,0	21,20
Wasserstoff	3,06	2,82	H_{18} =	18,0	2,76
Sauerstoff	23,75	23,73	O_{20} =	160,0	24,57
Bleioxyd	51,30	51,38	3PbO =	335,1	51,47
	100,00	100,00		651,1	100,00.

Nehmen wir das im Oelbade getrocknete Xanthorhamnin für wasserfrei an, so werden die analysirten Körper:

Xanthorhamnin, trocknes = $C_{23}H_{12}O_{14}$,
— getrocknet bei 212° = $C_{23}H_{12}O_{14}$ + aq.,
— getrocknet im luftleeren Raume = $C_{23}H_{12}O_{14}$ + 15aq.
Erstes Bleisalz, $C_{23}H_{12}O_{14}$ + 2PbO + 3aq.
Zweites Bleisalz, $C_{23}H_{12}O_{14}$ + 3PbO + 6aq.

Das Xanthorhamnin entsteht daher durch Hinzutreten eines Aeq. Wasser und zweier Aeq. Sauerstoff zu dem Chrysorhamnin, $C_{23}H_{11}O_{11} + HO + O_2 = C_{23}H_{12}O_{14}$. Und wenn wir annehmen wollten, dass die im Oelbade bei 320° getrocknete Sub-

stanz noch 1 At. Wasser zurückhält, so würde es blos oxydirtes Chrysorhamnin sein, und die Formel für das trockne wäre dann:

$$C_{23} H_{11} O_{11} + 2 O.$$

LXXII.

Ueber den Zucker von Eucalyptus.

Von

JACOB F. W. JOHNSTON.

(The Lond., Edinb. and Dubl. phil. Mag. July 1843. p. 11.)

In Van Diemens Land fällt eine Art von Zucker oder Manna in Tropfen oder runden undurchsichtigen Thränen von mehreren Specien von Eucalyptus. Diese Substanz wird in beträchtlichen Mengen gesammelt, und es ist, glaube ich, immer noch zweifelhaft, ob sie eine natürliche Ausschwitzung aus den Bäumen, von denen sie fällt, oder, wie die verschiedenen Arten von Honigthau bei uns, die Folge der Stiche von Insecten ist.

Sir W. Jackson Hooker hatte die Güte, mir eine Portion dieser Manna zuzustellen, und ihm verdanke ich auch die obige Nachricht von ihrem Ursprunge. Sie ist weich, etwas gelblich, undurchsichtig, steht an Süssigkeit dem Rohrzucker oder der gewöhnlichen Manna nach und bildet kleine, runde, wenig zusammenhängende Massen. Durch Aether wird daraus blos eine geringe Portion von Wachs ausgezogen. Alkohol lässt blos eine geringe Menge von Gummi zurück, während Wasser sie ohne merklichen Rückstand auflöst.

Die wässerige Auflösung krystallisirt nach dem Abdampfen in kleinen strahligen Prismen und prismatischen Nadeln, welche runde Massen von krystallinischer Structur bilden. Aus Wasser wird sie jedoch mit weit grösserer Schwierigkeit in bestimmten Krystallen erhalten, als aus ihrer Auflösung in gewöhnlichem Alkohol. In siedendem Alkohol löst sie sich in beträchtlicher Menge auf und fällt grossentheils in schönen weissen, aber kleinen Krystallen bei Erkaltung der Auflösung nieder. Sie setzt sich auch nicht selten in Gestalt einer weissen, harten und festen Kruste auf den Boden und an die Wände der Flasche ab, in welche die heisse Lösung filtrirt wurde.

Dieser Zucker, wie er aus der weingeistigen Lösung heraus krystallisirt, besitzt die Constitution des Traubenzuckers, $C_{12} H_{28} O_{14}$ oder $C_{24} H_{28} O_{28}$. Er unterscheidet sich aber vom Traubenzucker durch sein Aussehen, durch sein oben angegebenes Verhalten zum Alkokol, aus dem er, wenn er mit demselben ruhig hingestellt wird, in einer reinen Krystallform erhalten werden kann, so wie durch sein Verhalten zur Wärme.

Wird er plötzlich bis 200° oder 212° erhitzt, so schmilzt er und verliert 5 At. Wasser, während der Traubenzucker blos vier verliert. Wird er aber anfangs allmählig erhitzt und 2 oder 3 Stunden lang blos bei 180° erhalten, so giebt er, ohne zu schmelzen, 7 At. Wasser ab. In dieser Hinsicht gleicht er einem Salze, welches beim plötzlichen Erhitzen in seinem Krystallwasser schmilzt, aber bei vorsichtiger Leitung der Wärme getrocknet werden kann, ohne zu schmelzen. Ist dieser Zukker einmal geschmolzen, so kann er mehrere Stunden bei 212° erhalten werden, ohne viel mehr als die 5 At. zu verlieren, und die Temperatur muss bis 240° oder 250° gesteigert werden, ehe er alle sieben abgiebt. In jedem Falle, wenn ich den Versuch anstellte, nahm er selbst eine braune Farbe an, was davon herrührte, dass er sich zu zersetzen anfing, ehe die 7 At. gänzlich entfernt waren.

Werden die 7 At. durch eine Hitze ausgetrieben, die nicht mehr als 200° beträgt, so kann das trockne Pulver bis 280° erhitzt werden, wo es zu schmelzen beginnt, und kann mehrere Stunden bei 300° ohne weitern Verlust oder ohne alle Veränderung der Farbe erhalten werden.

Nachdem der Zucker so erhitzt worden ist, zieht er aus der Luft schnell Feuchtigkeit an, und wird er die Nacht über in einem feuchten Zimmer gelassen, so nimmt er die Gestalt von durchsichtigen Sirupskügelchen an, welche allmählig zu farblosen strahligen Massen krystallisiren, die gerade so viel wie die behandelte Portion von Zucker wiegen. Wir können daher den Schluss machen, dass die sieben Atome lauter Krystallwasser sind.

Wurde er mit durch Wasser angefeuchtetem Bleioxyd gemengt und dann allmählig getrocknet und bis zu 300° erhitzt, so verlor er, wie es schien, noch 2 At. Wasser, ohne eine

Zersetzung zu erleiden. Wurde er aber der Luft nach dem Erkalten ausgesetzt, so zog das Gemenge aus der Luft wieder Wasser an. Wenn dieses Gemenge, nachdem es so erhitzt wurde, mit destillirtem Wasser gekocht und auf ein Filter gebracht wird, so geht eine Zuckerlösung durch, in der man durch Schwefelwasserstoff keine Spur von Blei entdeckt.

Folgende Formeln stellen die Constitution dieses Zuckers, so wie den Gewichtsverlust dar, den er bei verschiedenen Temperaturen erleidet:

		Verlust in p. C.
Krystallisirter Zucker vor oder nach dem Erhitzen	$C_{24} H_{42} O_{21} + 7HO$	
Bei 212 bis 220° geschmolzener	$C_{24} H_{42} O_{21} + 2HO$	11,23
Ohne Schmelzen zwischen 180 u. 300° getrockneter	$C_{24} H_{42} O_{21}$	15,88
Bei 260 bis 300° mit Bleioxyd getrocknet	$C_{24} H_{38} Pb_2 O_{21}$?	20,82 ?
Dieser, d. Luft wieder ausgesetzt, wurde zu	$C_{24} H_{38} Pb_2 O_{21} + 7HO$?	

Dieser Zucker hat in seinem Verhalten zum Alkohol, hinsichtlich der Leichtigkeit, mit der er, wenn er ruhig hingestellt wird, aus einer weingeistigen Lösung krystallisirt, viel Aehnlichkeit mit dem Mannazucker (dem Mannit). Er ist jedoch in siedendem Alkohol löslicher als Mannit und wird daher in grösserer Menge nach dem Erkalten des Alkohols erhalten, in dem er bei Hitze aufgelöst wurde. Auch kann der Mannit, wenn es allmählig geschieht, bis zu 300° erhitzt werden (ich weiss nicht, wie viel höher), ohne weder zu schmelzen noch einen Gewichtsverlust zu erleiden.

Eucalyptuszucker giebt mit Aetzbaryt einen etwas bräunlichen Niederschlag, und man erhält auch durch Mischen desselben mit einer Auflösung von drittel-essigsaurem Bleioxydammoniak einen weissen Niederschlag. Ich bereite jetzt dieses Bleisalz zur Analyse, und ich hoffe, die Resultate künftig vorzulegen. Mittlerweile müssen die in dieser Abhandlung gegebenen Formeln als solche betrachtet werden, welche noch die Möglichkeit einer Verbesserung zulassen.

LXXIII.

Ueber den Ursprung des Schwefels in den Pflanzen.

Von

TH. HURAUT.

(Journal de pharm. et chim. Mai 1843. p. 360.)

Ausser dem Kohlenstoffe, dem Wasserstoffe, dem Sauerstoffe und Stickstoffe, welche man als die einzigen wahrhaft organischen Elemente der Pflanzen betrachtet, enthalten mehrere Pflanzen und besonders die, welche der Familie der Cruciferen angehören, auch Schwefel als wesentlichen Bestandtheil. Obwohl diese in hohem Grade die Physiologen interessirende Thatsache schon seit langer Zeit bekannt ist, so erwähnen die in den letzteren Jahren über diesen Theil der Naturgeschichte erschienenen Schriften dieselbe nicht.

Ganz neuerlich hat Vogel, der Vater, zu München*) die Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand gelenkt, indem er Versuche bekannt machte, die er mit einer der Pflanzen, dem *Lepidium sativum*, das den meisten Schwefel enthält, anstellte.

Bis damals hatte man den Ursprung dieses einfachen Körpers in den Pflanzen durch die Annahme erklärt, dass der Boden, auf dem sie wachsen, entweder freien Schwefel enthielte (was nur in vulcanischen Gegenden stattfinden kann), welchen sie direct assimilirten, oder schwefelsaure Salze, welche nach ihrer Absorption unter dem Einflusse des Organismus zersetzt würden, so dass daraus Schwefel entstehe, den sie sich aneigneten. Aber diese Hypothese, die nicht unmöglich ist, wenn Pflanzen, welche, wie die Cruciferen, sehr geneigt sind, Schwefel zu assimiliren, sich auf einem Boden befinden, welcher ihn in freiem oder gebundenem Zustande enthält, wird seit Vogel's Untersuchungen unzureichend.

In der That geht aus den Versuchen dieses gelehrten Physiologen hervor, dass junge Pflanzen von *Lepidium sativum*, die in einem Boden gekeimt hatten, der blos aus Quarz oder gröblich gepulvertem Flintglas, aus zerstossenem geglühtem und mit

---

*) S. dieses Journ. XXV. 221.

siedendem Wasser gewaschenem Glase, oder selbst aus Kieselerde bestand, die von der Zersetzung des Fluorkieselgases durch Wasser erhalten und folglich frei von Schwefel oder schwefelsauren Salzen war, funfzehnmal mehr Schwefel enthielten als ein gleiches Gewicht Samenkörner, wie die, welche zu ihrer Erzeugung gedient hatten.

Vogel suchte sich Rechenschaft von der grossen Menge von Schwefel zu geben, die in den kleinen Pflanzen von *Lepidium*, die er der Analyse unterworfen hatte, existirt. Da sie aber nicht allein in einem Boden gewachsen waren, der weder Schwefel noch schwefelsaure Salze enthielt, sondern auch in einem Zimmer frei von allem Zusammentreffen mit schwefligen Dämpfen, so ist diese Thatsache für ihn ein Räthsel, von dem er für den Augenblick keine befriedigende Erklärung geben kann.

Unter den von Vogel getroffenen Vorsichtsmaassregeln, um bei seinen Versuchen die Anwesenheit von schwefligen Dämpfen gänzlich zu vermeiden, giebt es eine, die von Wichtigkeit und nach meiner Meinung wesentlich ist, die er aber gänzlich aus der Acht gelassen hat, ich meine die, der Luft, in welcher seine Samenkörner von *Lepidium* sich entwickelt hatten, den darin enthaltenen Schwefelwasserstoff zu entziehen, der, wie die Kohlensäure, das Ammoniak, das Einfach-Kohlenwasserstoffgas, einen Bestandtheil des Atmosphäre ausmacht *). Zur Unterstützung dieser Behauptung will ich nur mit wenigen Worten an die hauptsächlichsten Umstände erinnern, unter denen sich der Schwefelwasserstoff erzeugt, so wie an einige der Phänomene, welche seine Anwesenheit in der atmosphärischen Luft hervorbringt.

*) Bis jetzt hat man die Gegenwart des Einfach-Kohlenwasserstoffes (Sumpfgases) in der Luft nicht direct nachgewiesen. Boussingault ist nur durch Schlüsse dazu vermocht worden, dieses Gas unter die Bestandtheile der atmosphärischen Luft aufzunehmen. Ich glaubte, eben so in Rücksicht auf den Schwefelwasserstoff verfahren zu müssen, weil die Betrachtungen, welche man für die Existenz dieses Körpers in der Luft geltend machen kann, mir zum wenigsten eben so annehmlich, wo nicht noch annehmlicher zu sein scheinen, als die Folgerungen, welche zum Beweise für das Vorkommen des Sumpfgases in der Luft gedient haben.

Das Schwefelwasserstoffgas entwickelt sich beständig und in zuweilen beträchtlicher Menge aus den Schwefelwässern. Es ist eins der Producte von dem Faulen vegetabilischer und animalischer Substanzen, wie auch von der Zersetzung, welche gewisse schwefelsaure Metallsalze beim Zusammentreffen mit Wasser und leicht oxydirbaren organischen Substanzen erleiden.

Die graue, nachher schwarze Farbe, welche alle Oelgemälde an der Luft annehmen; die Veränderung, welche Metalle, wie Gold, Silber, Kupfer, sowohl hinsichtlich ihrer Farbe als ihres Gefüges *) beim Zusammentreffen mit diesem Agens erleiden; die braune Färbung und der schwarze Niederschlag, welche sich in der lange Zeit von einem Luftstrome durchstrichenen Lösung eines Bleisalzes bilden, sind Erscheinungen, die von dem in der Luft enthaltenen Schwefelwasserstoffe herrühren.

Sobald man die Anwesenheit dieses Gases in der atmosphärischen Luft annimmt, und ich glaube, man kann dieselbe nicht bestreiten, so ist alsdann nichts leichter, als den Ursprung des Schwefels in den Pflanzen zu erklären. Der Schwefelwasserstoff wird eben so wie die Kohlensäure und das Ammoniak von den Pflanzen absorbirt und nachher unter dem Einflusse der Lebenskraft in diese Elemente zersetzt, die nach dem Bedürfnisse assimilirt oder ausgestossen werden.

Der Schwefelwasserstoff wird demnach ein eben so wesentlich nothwendiges Gas für das Leben gewisser Pflanzen (und vielleicht aller, wenn, wie einige Chemiker annehmen, der Schwefel einer der Bestandtheile des Albumins ist), wie die Kohlensäure und das Ammoniak für die Existenz aller nothwendig ist.

---

*) Gold, Silber und besonders Kupfer, wenn sie lange Zeit der Luft ausgesetzt werden, erleiden offenbar eine Veränderung, welche von der Bildung eines Sulfürs dieser Metalle herrührt. So läuft das Gold an und nimmt eine mehr oder weniger braune Farbe an. Das Silber wird zuerst gelb, nachher braun und dann schwarz. Eben so ist es mit dem Kupfer, dessen Veränderung weit schneller erfolgt und bestimmter ist. Man führt ein merkwürdiges Beispiel einer Veränderung dieser Art an. Die ganz aus Kupfer bestehende Spitze des Pfeiles eines Blitzableiters, der sich auf einem Gebäude in Paris befand, war völlig in Schwefelkupfer umgewandelt.

Die Untersuchungen Vogel's sind von hoher Wichtigkeit für die Physiologie, nicht allein weil sie die Versuche der Chemiker bestätigen, welche vor ihm die Anwesenheit des Schwefels in den Pflanzen angezeigt haben (diese Thatsache war zu oft beobachtet worden, um in Zweifel gezogen werden zu können), sondern weil, wenn man die wahre Quelle angiebt, aus der die Pflanzen den Schwefel, welchen sie nöthig haben, schöpfen, sie einen neuen Beweis zu Gunsten der so einfachen, so bewundernswürdigen Gesetze geben, welche nach einigen Physiologen die organische Substanz beherrschen.

Die Existenz des Schwefelwasserstoffes in der atmosphärischen Luft schien mir auch auf die Erklärung eines Phänomens leiten zu müssen, welches schon mehrmals die Aufmerksamkeit der Naturforscher auf sich gezogen hat, ich meine nämlich den immer da, wo der Blitz einschlägt, sich entwickelnden Schwefelgeruch. Man begreift in der That leicht, dass, wenn ein elektrischer Funke durch die Luft schlägt, der sich auf seinem Wege befindliche Schwefelwasserstoff in seine Elemente zersetzt wird, welche wegen der hohen Temperatur, der sie ausgesetzt sind, sich mit dem Sauerstoffe der Luft verbinden und Wasser und schweflige Säure bilden. Diese Säure ist es, welche den zuweilen so durchdringenden Geruch von brennendem Schwefel hervorbringt, den man nach jeder Explosion bemerkt. Ich beschränke mich jetzt blos auf diese Andeutung. Später werde ich auf diesen Gegenstand zurückkommen, um ihm alle Entwickelung, die er gestattet, zu geben.

LXXIV.

Notiz über das Vorkommen des Vanadins im Serpentine von Zöblitz.

Vom

Prof. FICINUS zu Dresden.

Als ich 1819 den getropften Serpentin von Waldheim untersuchte (s. die *Auswahl aus den Schriften der Gesellschaft für Mineralogie zu Dresden, II. Bd. S. 200*), fand sich in ihm ein damals unbestimmbarer metallischer Bestandtheil. Seine dort angegebenen Eigenschaften deuten darauf hin, dass er

Vanadin sei. Um diess auszumachen, behandelte ich ungefähr 3 Unzen Serpentin (zerbrochene Pistillen) auf die bekannte Weise mit Natron und Salpeter, weichte die geglühte Masse mit Wasser auf, setzte ihr Salpetersäure zu und erhielt dadurch eine gelbe Flüssigkeit. Nach der Neutralisation mit Ammoniak wurde sie getrocknet, nochmals gelöst, mit Bleizucker niedergeschlagen, das rothgelbe Präcipitat mit siedender Salzsäure, unter Zusatz von Kleesäure, zerlegt, filtrirt, getrocknet. Der trockne Rest war blau, eben so jene Flüssigkeit. Man schmolz ihn mit Salpeter und bekam eine citronengelbe Masse, welche gelöst, neutralisirt, mit Ammoniak vermischt, Gallus blau färbte und durch Salmiak einen mehrere Grane betragenden Niederschlag von vanadinsaurem Ammonoxyd lieferte.

Die bisherige Ansicht, als verdanke der Serpentin seine Färbung einem Gehalte an Chrom, wird sich demnach ändern müssen, so dass man statt Chrom Vanadin zu setzen hat. Dasselbe ist auch auf viele andere grüne talkhaltige Felsarten anzuwenden, so dass es scheint, als sei Vanadin ein sehr häufig verbreitetes Element.

LXXV.

Ueber die Zusammensetzung und Eigenschaften der Eisensäure.

Von

H. ROSE.

(Bericht. der Berliner Academie.)

Die Eisensäure in ihrer Verbindung mit Kali ist bekanntlich von Frémy entdeckt worden. Er giebt die Zusammensetzung derselben analog mit der der Schwefelsäure und der grünen Mangansäure an; sie besteht nach ihm aus Fe+3O. Er begnügt sich aber nur, dieses Resultat anzuführen, ohne die Versuche mitzutheilen, durch welche er zu demselben geleitet worden ist.

Wird das eisensaure Kali nach den Vorschriften von Frémy dargestellt, so enthält die Auflösung fremde Salze, durch deren Gegenwart die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Säure sehr erschwert wird. Rein von fremden Salzen erhält man aber sehr leicht das eisensaure Kali, wenn man dasselbe vermittelst des

galvanischen Stroms auf die interessante Weise darstellt, wie es Hr. Poggendorff gezeigt hat.

Wendet man hierbei eine möglichst concentrirte Kalilauge an und lässt den galvanischen Strom nicht zu kurze Zeit wirken, so erhält man eine tief dunkelgefärbte Auflösung von eisensaurem Kali, die zwar schon nach einiger Zeit etwas Eisenoxyd fallen lässt, sich aber bei niedriger Temperatur viele Monate tief dunkelroth gefärbt erhält.

Die erhaltene Auflösung enthält einen bedeutenden Ueberschuss von freiem Kali. In diesem erhält sich das eisensaure Kali am längsten unzersetzt; durch Verdünnung mit irgend einer andern Salzauflösung erfolgt früher eine Ausscheidung von Eisenoxyd. Am langsamsten erfolgt die Zersetzung durch Verdünnung mit concentrirten Auflösungen von Chlorkalium, schwefelsaurem Kali und Natron, einfach- und doppelt-kohlensaurem Kali und Natron, salpetersaurem Kali und Natron, Borax. Eine mit Chlorkaliumauflösung verdünnte Auflösung von eisensaurem Kali kann sogar, ohne sich sogleich zu entfärben, durch Papier filtrirt werden; sie entfärbt sich aber früher als eine andere, nicht filtrirte.

Mit Wasser verdünnt, verschwindet die rothe Farbe der Auflösung bald; es scheidet sich Eisenoxyd aus, das indessen lange suspendirt bleibt. Wenn sie mit wenig Wasser verdünnt ist, so wird sie durch Kochen sehr bald zersetzt; ist sie aber sehr concentrirt, so kann sie lange gekocht werden, ohne sich zu entfärben. Es scheidet sich freilich nach dem Kochen das Eisenoxyd früher ab, als wenn die Auflösung in der Kälte aufbewahrt wird.

Durch concentrirte Auflösungen von weinsteinsaurem und traubensaurem Kali wird die Auflösung des eisensauren Kali's sehr schnell zersetzt, ohne dass Eisenoxyd abgeschieden wird. Dagegen bewirkt citronensaures Alkali keine schnelle Zersetzung, sondern nur eine sehr allmählige, wie die Auflösung unorganischer alkalischer Salze; es wird dabei Eisenoxyd ausgeschieden. Wie diese bewirken die Auflösungen der alkalischen Salze von flüchtigen organischen Säuren ebenfalls nur eine allmählige Zersezzung. — Zuckerauflösung, so wie Eiweiss, bewirken ohne Eisenoxyd-Absonderung eine schnelle Zersetzung. Dasselbe geschieht auch durch Alkohol, aber unter Eisenoxyd-Abscheidung.

Leitet man durch die concentrirte Auflösung des eisensauren Kali's, mit Ueberschuss an Kali, Schwefelwasserstoffgas, so erhält

man eine schwarze Masse, die, mit Wasser verdünnt, eine tief grüngefärbte Flüssigkeit giebt. Diese kann sehr lange aufbewahrt werden, ohne sich zu zersetzen. Ist sie mit sehr vielem Wasser verdünnt, so wird sie auch nicht durch anhaltendes Kochen zersetzt; ihre grüne Farbe verwandelt sich dadurch nur in eine braune, aber beim vollständigen Erkalten wird die Flüssigkeit grün, wie zuvor. Es ist hierbei offenbar ein Schwefelsalz gebildet worden, aus Schwefelkalium und einem Schwefeleisen bestehend, das vielleicht der Eisensäure analog zusammengesetzt ist. Die Untersuchungen, die Zusammensetzung der Eisensäure zu bestimmen, bestätigten das von Frémy angegebene Resultat (FeO_3).

LXXVI.

Vorläufige Notiz über die thermo-elektrische Reihe der Metalle.

Von

R. F. MARCHAND.

Bei der Bestimmung der Thermoelektricität, welche die Kohle, die sich bei der Zersetzung der Kohlenwasserstoffe bei der Gasfabrication ausscheidet, mit den verschiedenen Metallen entwickelt (*Journ. Bd. XXVI. 484*), habe ich die thermo-elektrische Reihe einiger Metalle untersucht. Die Stellung der einzelnen Glieder stimmt nicht völlig mit denen überein, welche von anderen Physikern angegeben worden sind. Die Ursache davon liegt z. Th. in der verschiedenen Reinheit der Metalle, und z. Th. in der verschiedenen Temperatur, ein Umstand, der Seebeck besonders nicht entgangen war.

Es folgt daraus, dass man, was den letzten Punct anbetrifft, für verschiedene Temperaturen verschiedene Reihen haben wird. Namentlich ist diess der Fall bei Metallen, welche eine sehr krystallinische Structur besitzen. Die Temperaturdifferenzen, welche ich anwandte, waren ungefähr 5-10°, höchstens 15-25° C.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten der Legirungen und das einiger Metalle mit geringen Verunreinigungen gegen ganz reine.

Die Reihe, die ich gefunden, ist folgende:

Bleiglanz, Braunstein, Wismuth, Neusilber, Nickel (unrein), engl. Palladium, franz. Palladium, Quecksilber, franz. Platin, Zinn, Blei, Bronze (8$\frac{0}{0}$ Zinn enthaltend), Messing (mit vielem Zink), Gold (Louisd'or), Silber (zwölflöthig), Silber (engl. Münzen, *six pence*), Schriftmetall, Zink, Kupfer (russisches), russ. Platin (Ducaten),

Gasretortengraphit, Gusseisen, natürl. Graphit, Rose'sches Metall, Stahl, Arsenik, Antimon.

Diese Reihe weicht etwas von der durch Yelin und Becquerel bestimmten ab und stimmt am meisten mit der von Cumming aufgestellten überein. Die Differenzen rühren hier wahrscheinlich von der verschiedenen Art und Weise der Erwärmung her.

Marchand.	Yelin.	Becquerel.	Cumming.
Bleiglanz			Bleiglanz
Braunstein			
Wismuth	Wismuth	Wismuth	Wismuth
Neusilber			Quecksilber
Nickel			Nickel
engl. Palladium	Silber		Platin
franz. Pallad.			Palladium
Quecksilber			
franz. Platin	Platin	Platin	Kobalt
			Silber, kupferh.
			Mangan
Zinn		Blei	Zinn
Blei		Zinn	Blei
Bronze			
Messing			Messing
	Kupfer		Rhodium
Gold	Gold	Gold	Gold
Silber, 12 löth.	Zinn	Silber	
Silber, fein	Blei		
Schriftmetall			
Zink	Zink		
Kupfer		Kupfer	Kupfer
russisches Platin		Zink	Osmiumiridium
			Silber
			Zink
Kohle			Kohle
Gusseisen			
Graphit			Graphit
Rose'sches Metall			
Eisen	Eisen	Eisen	Eisen
Arsenik			Arsenik
Antimon	Antimon	Antimon	Antimon.

Preisaufgabe.

Die Berliner Academie der Wissenschaften hat in Gemässheit der Ellert'schen Stiftung folgende ökonomische Preisaufgabe gestellt:

Unstreitig stehen die stickstofffreien Bestandtheile in der Nahrung der kräuterfressenden Thiere mit den stickstofffreien Bestandtheilen des Organismus ihrer Körper in inniger Beziehung. Es ist durch Untersuchungen wahrscheinlich gemacht worden, dass bei einem Ueberschusse an Stärkemehl, Zuckerarten, Gummi, Holzfaser in der Nahrung, die Fettbildung im Körper durch ein Austreten von Sauerstoff in irgend einer andern Form bewirkt werde. Dieser Ansicht ist eine andere entgegengesetzt worden, nach welcher das Fett im Körper der Herbivoren in den genossenen Nahrungsmitteln schon präexistire. Der Gegenstand ist von der Art, dass die Richtigkeit der einen oder der andern Ansicht durch genaue Versuche entschieden werden kann. Die Academie wünscht daher eine sorgfältige Vergleichung zwischen den Quantitäten der Fettarten in den Nahrungsmitteln eines oder mehrerer kräuterfressender Thiere und dem Fette, das in den Körpern derselben nach der Mästung sich findet. Die angewandten Nahrungsmittel müssen genau botanisch bestimmt werden, denn ohne Zweifel besteht z. B. das Heu von verschiedenen Localitäten aus ganz verschiedenen Pflanzen und ist auch in seinen verschiedenen Entwickelungszuständen ganz verschieden zusammengesetzt. Es muss ferner das Fett in ihnen genau qualitativ und quantitativ untersucht werden, denn nach einigen neuen Untersuchungen bestehen die fettartigen Substanzen in vielen Kräutern aus wachsähnlichen Dingen, welche sich fast vollständig in den Excrementen der Thiere wiederfinden sollen.

Die ausschliessende Frist für die Einsendung der Beantwortungen dieser Aufgabe, welche nach Wahl der Bewerber in deutscher, lateinischer oder französischer Sprache geschrieben sein können, ist der 31. März 1845. Jede Bewerbungsschrift ist mit einem Motto zu versehen und dieses auf dem Aeussern des versiegelten Zettels, welcher den Namen des Verfassers enthält, zu wiederholen. Die Ertheilung des Preises von 300 Thalern geschieht in der öffentlichen Sitzung am Leibnitz'schen Jahrestage, im Monat Juli 1845.

Guss und Druck von Fr. Nies in Leipzig.









